

Synthese, Funktionalisierung und Vernetzung Siliciumorganischer Polymere mit Hilfe von Silyltriflat-Intermediaten

Wolfram Uhlig*

Zürich (Schweiz), Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule

Eingegangen am 07. Oktober bzw. 16. Dezember 1999

Herrn Prof. Dr. G. Wilke zum 75. Geburtstag gewidmet

Synthesis, Functionalization, and Cross-linking Reactions of Organosilicon Polymers Using Silyl Triflate Intermediates

Keywords: Polymers, Silicon, Silyl triflates, Poly(silylenemethylenes), Poly(silylenearenes)

Abstract. The design and synthesis of new materials are two key steps in the advancement of technology. One of the most promising approaches of development of new materials that combine advantages of organic polymers with those of inorganic solids is to devise polymers that have a backbone of inorganic atoms to which are attached organic side groups. Among the best developed examples of „inorganic–organic polymers“ are organosilicon polymers. The synthesis of new organosilicon polymers using silyl triflate intermediates is reviewed in this article. Protodephenylation of phenylated polysilanes as well as poly(silylenemethylenes) by triflic acid

gave new functionalized compounds **12–25**, **27–39**. Network polymers were obtained by reductive coupling of silyl triflates with potassium-graphite. Novel poly(silylenealkynes) **51–67** and poly(silylenearylenes) **68–91** containing a regular alternating arrangement of silylene groups and organic units were prepared from α,ω -bis[(trifluoromethyl)sulfonyloxysilyl]-substituted compounds and dinucleophiles. Some of the polymers are potential organic precursor for ceramic materials. The correlation between structure and thermolytic behaviour is demonstrated on selected examples.

Inhalt

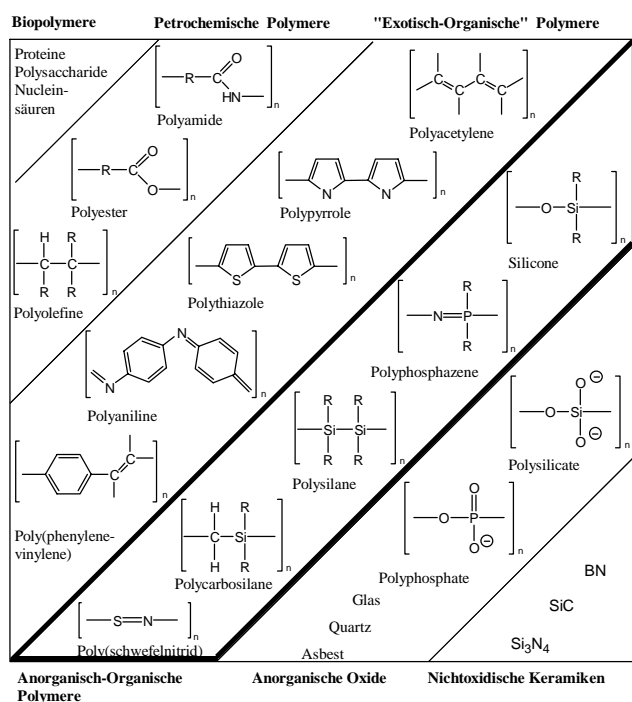
1. Einleitung
2. Grundprinzipien der Synthese und des Reaktionsverhaltens monomerer Silyltriflate
 - 2.1 Synthese von Silyltriflaten
 - 2.2 Nucleophile Substitutionen an Silyltriflaten
3. Synthese und Reaktionsverhalten triflatsubstituierter Organosiliciumpolymere
 - 3.1 Poly(silylenmethylen)
 - 3.2 Oligosilane, Polysilane und Polysilone
 - 3.3 Poly(silylenalkyne)
 - 3.4 Poly(silylenphenylene) und Poly(silylenthiethylene)
 - 3.5 Polysiloxane
4. Schlußfolgerungen
5. Literatur

1. Einleitung

Das Design und die Synthese neuer Materialien sind Schlüsselschritte der Technologieentwicklung. Signifikante Fortschritte in vielen Bereichen sind abhängig von der Geschwindigkeit, mit der neue Materialien entwickelt und synthetisiert werden können. Klassische Materialien lassen sich in drei Kategorien einteilen: Me-

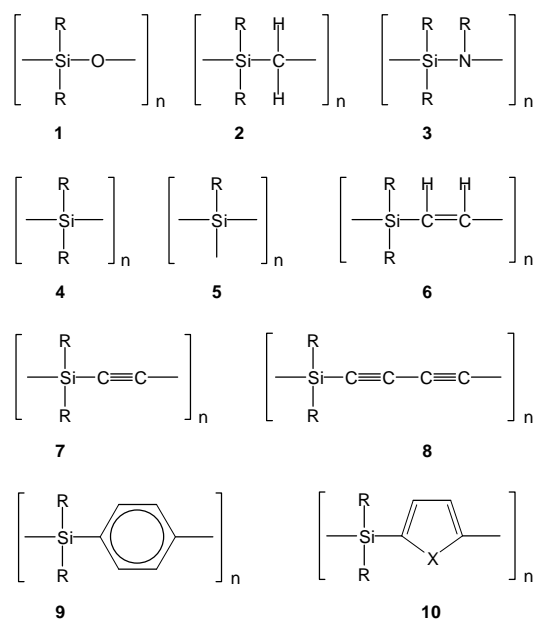
talle, anorganische Feststoffe (Oxide, nichtoxidische Keramiken, Salze) und organische Polymere. Jeder dieser drei Materialtypen hat hinsichtlich seiner Eigenschaften bestimmte Vor- und Nachteile. Eine mögliche Antwort auf diese Problematik ist die Synthese neuer Materialien, in denen die Eigenschaften verschiedener klassischer Materialtypen kombiniert werden. Einer der erfolgversprechendsten Versuche zur Verknüpfung der Eigenschaften organischer Polymere mit denen anorganischer Feststoffe ist die Synthese sogenannter „Anorganisch–Organischer Polymere“ [1–4]. Diese sind gekennzeichnet durch einen anorganischen Polymerhauptstrang, der durch organische Seitenketten modifiziert wird. Schema 1 illustriert die Stellung dieser Polymerklasse im Bereich der makromolekularen Materialien.

Die Eigenschaften solcher Polymere werden sowohl durch die anorganische Hauptkette (Hitze-, Feuer- und Strahlungsstabilität, Leitfähigkeit, Materialflexibilität) als auch durch die organischen Substituenten (Löslichkeit, Flüssigkristallinität, Oberflächeneigenschaften) beeinflusst. Die am besten untersuchten Beispiele „Anorganisch–Organischer Polymere“ sind Polysiloxane (Silicone) und Polyphosphazene. In den letzten Jahren richtete sich das wissenschaftliche Interesse verstärkt auch auf andere siliciumhaltige Polymere als neue Materialien. Einige dieser Polymere zeigen interessante



Schema 1 Stellung der „Anorganisch–Organischen Polymere“ im Bereich der Materialien nach Allcock [1]

physikalische Eigenschaften, z.B. Photolumineszenz [5], Photoleitfähigkeit [6, 7] oder nichtlineare optische Suszeptibilität [8]. Andere besitzen Interesse als organische Precursor, deren thermische Zersetzung zu keramischen Materialien wie Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, SiCN- oder SiBCN-Compositen führt [9–17]. Die Basisstrukturen von Polysiloxanen **1** [18], Poly(silylenmethylen) („Polycarbosilane“) **2** [11, 19], Polysilazanen **3** [11, 20], Polysilanen **4** [21–23], Polysilinen **5** [24], Poly-



(silylenvinylene) **6** [25], Poly(silylenethinen) **7** [26, 27], Poly(silylenbutadiinen) **8** [28, 29], Poly(silylenphenylenen) **9** [30] und Poly(silylenheteroarylenen) **10** (X = S [31]; X = O [32]) sind in Formelbild 1 zusammengefasst.

Die synthetischen Methoden zur Darstellung von Organosiliciumpolymeren lassen sich in der Regel in die folgenden vier Kategorien einteilen:

- Kondensation kleiner difunktionaler Moleküle (Dehydratisierung, Dehydrierung, reduktive Dehalogenierung)
- Polymerisation difunktionaler Moleküle (intra- oder intermolekulare Hydrosilylierung)
- Ringöffnungspolymerisationen gespannter Ringsysteme (ROP)
- Substitutionsreaktionen an vorgefertigten Makromolekülen

Frühere Arbeiten auf dem Gebiet der Organosiliciumpolymere waren häufig auf Derivate mit Methyl- oder Phenylsubstituenten am Silicium beschränkt, was durch teilweise drastische Synthesemethoden begründet ist (z.B. Reaktionen vom Wurtz-Typ mit geschmolzenen Alkalimetallen). Versuche der Einführung von Chlorsubstituenten in vorgefertigte Polymere mittels HCl/AlCl₃ [33–35] führten unter Kettenspaltung nur zu oligomeren Produkten. Bei reduktiven Dehalogenierungsreaktionen wurden außerdem häufig Polymere erhalten, die aufgrund von Metall–Halogen–Austauschprozessen keinen regulär alternierenden Kettenaufbau besitzen [36, 37]. Die in Formelbild 1 gezeigten Grundstrukturen sind somit in vielen Fällen nur idealisierte Darstellungen sehr komplexer Makromoleküle. Das ist vor allem dann ein schwerwiegender Nachteil, wenn diese Verbindungen gezielt modifiziert werden sollen.

Die potentielle Nutzung von Organosiliciumpolymeren als neue Materialien und als organische Precursor für keramische Materialien erfordert jedoch hocheffektive Methoden zur Darstellung funktioneller Derivate mit breit variierbaren Substitutionsmustern und *definierter Struktur*. An ein ideales präkeramisches Polymer werden beispielsweise Anforderungen gestellt, die einem Kompromiss aus den folgenden, teilweise inkompatiblen Eigenschaften entsprechen sollen [11]:

- Ein möglichst hohes Molekulargewicht;
- Polymerstrukturen, die Käfige und Ringe enthalten;
- Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln;
- Gegenwart funktioneller Gruppen;
- ein möglichst geringer Kohlenstoffgehalt.

Die aktuelle Problematik bei der Synthese von Organosiliciumpolymeren wurde von Jansen und Baldus [13] mit der Aussage zusammengefasst: „Es fehlt bisher an einer ausreichenden Kontrolle der molekularen Vor- und Zwischenstufen, an einem ‘molekularen Design‘“.

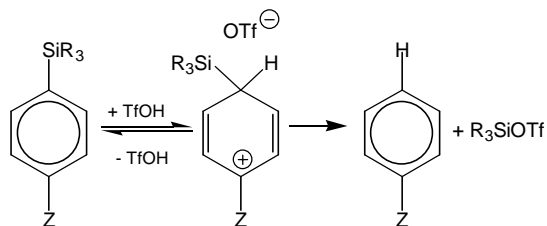
In den letzten Jahren untersuchten wir neue Methoden zur Manipulation funktioneller Gruppen an Orga-

nosiliciummonomeren und -oligomeren. Als besonders effektive Abgangsgruppe erwies sich dabei die *Trifluormethansulfonat*-Gruppe (Triflat) ($\text{CF}_3\text{SO}_3 = \text{OTf}$) [38–40]. Verbindungen mit „Superabgangsgruppen“, beispielsweise Triflat, sind starke Elektrophile [41]. In einem früheren Review [42] haben Simchen und Mitarb. die außergewöhnlichen Silylierungseigenschaften von Silyltriflaten gegenüber organischen Substraten umfassend vorgestellt. Wir konnten zeigen, daß Silyltriflate auch effektiv zur Knüpfung von Silicium-Element-Bindungen mit Elementen der 14–17. Gruppe des Periodensystems eingesetzt werden können. Die Nutzung dieser Synthesemethoden zur Darstellung, Funktionalisierung und Vernetzung siliciumorganischer Polymere soll in der Folge zusammenfassend vorgestellt werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Synthese *regulär strukturierter* Polymere mit variablen Substitutionsmustern sowie auf der Manipulation an vorgefertigten Makromolekülen unter Erhalt der Polymerkette. An ausgewählten Beispielen soll dabei auch auf die Auswirkung der Polymermodifizierung auf die Eigenschaften der Verbindungen als präkeramische Materialien eingegangen werden.

2. Grundprinzipien der Synthese und des Reaktionsverhaltens monomerer Silyltriflate

2.1 Synthese von Silyltriflaten

Die Darstellung von Silyltriflaten durch Spaltung verschiedener Silicium-Element-Bindungen in Monosilanen mittels Trifluormethansulfonsäure wurde von Bassindale [43], Schmidbaur [44, 45] und im eigenen Arbeitskreis [46–50] systematisch untersucht und in einem Microreview [38] zusammengefasst. Daher werden an dieser Stelle nur die wesentlichsten Prinzipien dargelegt. Die Reaktion von Silanen des Typs R_2SiXY ($\text{R} = \text{Alkyl}$) mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ verläuft gemäß Schema 2 hochselektiv. Die Austauschgeschwindigkeit von Y



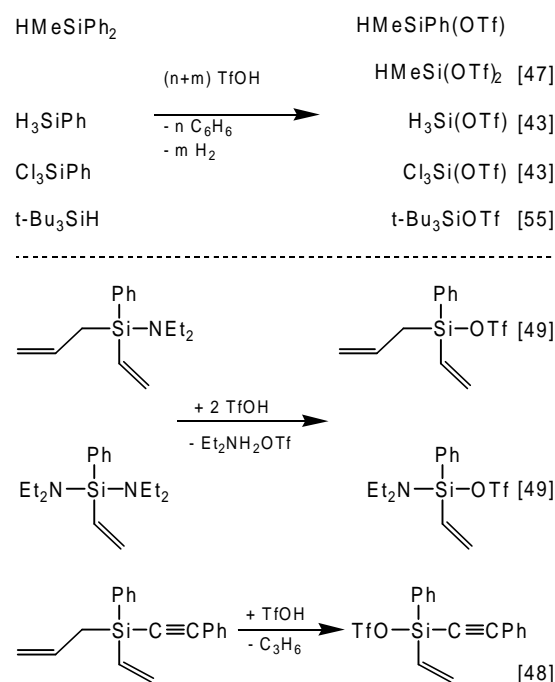
Schema 2 Silicium-Element-Bindungsspaltungen mittels Trifluormethansulfonsäure

gegen OTf sinkt signifikant in der Reihenfolge ($\text{Y} =$) $\text{NEt}_2 > \text{Allyl} > p\text{-Anisyl} > \alpha\text{-Naphthyl} > p\text{-Tolyl} > \text{Phenyl} > \text{Cl} > \text{Ethynyl} > \text{H} \gg \text{Alkyl}$. Die Reaktion besitzt den Vorteil, daß keine teuren Reagenzien wie Silbertriflat [51] benötigt werden.

Substituierte Phenylsilane sind aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit ideale Ausgangsverbindungen für neue Silyltriflate. Eaborn und Mitarbeiter [52–54] untersuchten den Effekt der Substituenten Z und R auf die Geschwindigkeit der Säurespaltung von *para*-Z- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SiR}_3$ (Schema 2). Zwar wurden die meisten Messungen mit Perchlorsäure durchgeführt, jedoch sind die Ergebnisse auf die etwa gleichstarke Trifluormethansulfonsäure übertragbar:

- Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt entsprechend dem Übergang von aktivierten zu deaktivierten Aromaten in der Reihenfolge ($\text{Z} =$) $\text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$.
- Zusätzliche Phenylgruppen am Silicium senken die Spaltungsgeschwindigkeit signifikant in der Reihenfolge ($\text{R}_3 =$) $\text{Me}_3 > \text{Me}_2\text{Ph} > \text{MePh}_2 > \text{Ph}_3$.
- Der Austausch von Alkylgruppen R gegen elektronenziehende Substituenten (z.B. Cl, Br) führt ebenfalls zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die letzte Aussage gilt natürlich auch für die stark elektronenziehende Triflatgruppe. Daraus folgt, daß der Ersatz eines zweiten Phenylsubstituenten durch eine Triflatgruppe am selben Siliciumatom deutlich langsamer verläuft als eine Erstsitution. Somit werden bei einer Umsetzung von Silan und Säure im Molverhältnis 1:2 keine Reaktionsgemische aus unumgesetztem, mono- und disubstituiertem Produkt gefunden. Die Ab-

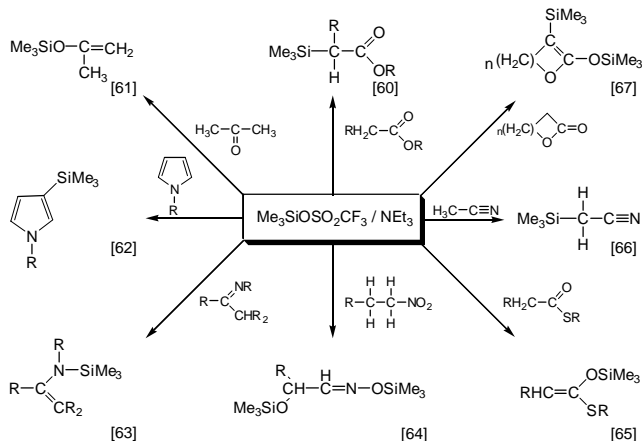


Schema 3 Synthese funktionell substituierter Silyltriflate

spaltung eines Phenylsubstituenten vom Silicium erfolgt innerhalb weniger Minuten quantitativ. Der stufenweise Ersatz von zwei Phenylgruppen benötigt 2–3 h. In der Regel können die Silyltriflate nach NMR-spektroskopischer Kontrolle ohne weitere Reinigungsoperationen für Folgereaktionen eingesetzt werden. Schema 3 zeigt einige charakteristische Beispiele zur Darstellung funktionell substituierter Silyltriflate.

2.2 Nucleophile Substitutionen an Silyltriflaten

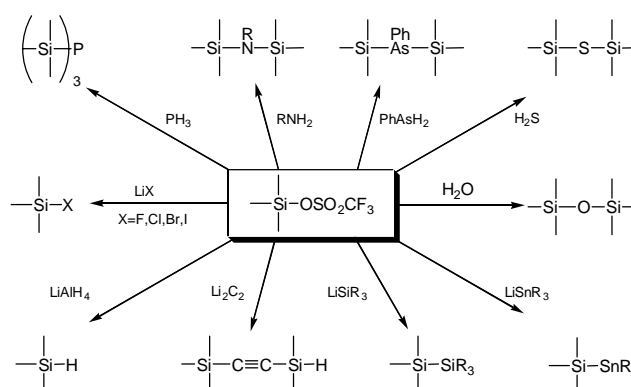
Kinetische Untersuchungen von Simchen [56] belegen, daß Silyltriflate neben den weniger redoxstabilen Iodsilanen die stärksten bekannten Silylierungsmittel darstellen. Bassindale und Mitarb. [57–59] studierten den Silylierungsmechanismus. Danach entsteht in einer Mischung aus einem elektrophilen Trimethylsilan Me_3SiX ($\text{X} = \text{OTf}, \text{ClO}_4$) und einem Stickstoffdonor ein quarternäres Ammoniumsalz, welches als aktives Silylierungsagens wirkt. Die Mischung aus Triethylamin und Silyltriflat in Diethylether ist ein besonders effizientes Silylierungsreagenz, da das resultierende Triethylammoniumtriflat in Ether unlöslich ist und als flüssige Phase separiert wird [42]. Silylierungsreaktionen an organischen Verbindungen mittels Silyltriflaten verlaufen bei 0–20 °C innerhalb weniger Minuten. Nebenreaktionen werden nicht beobachtet, und die Ausbeuten sind generell hoch. Einen Überblick über das Synthesepotential gibt Schema 4. Die Arbeiten stammen vorrangig aus dem Arbeitskreis von Simchen.



Schema 4 Silylierungsreaktionen an organischen Verbindungen mittels Trimethylsilyltriflat

Im Verlauf der letzten 10 Jahre wurde von uns [68–72] sowie von anderen Arbeitskreisen [55, 73–78] gezeigt, daß Silyltriflate auch geeignete Reagenzien zur Knüpfung von Bindungen zwischen Silicium und Elementen der 14.–17. Gruppe des Periodensystems dar-

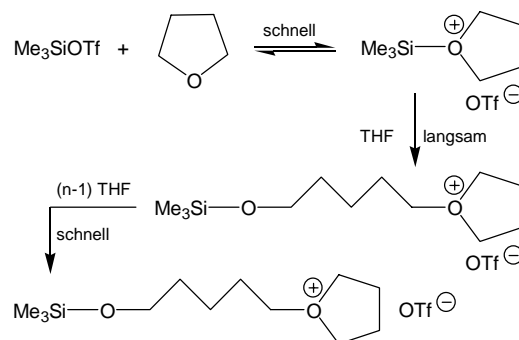
stellen. Auch die Reduktion der Silyltriflate mittels Lithiumalanat zu Verbindungen mit Si–H-Einheiten [44] findet wachsendes Interesse. In manchen Fällen werden die Lithium-Element-Verbindungen eingesetzt. Das resultierende Lithiumtriflat ist in Diethylether gut löslich und muß daher durch Zusatz von Toluol gefällt werden. Austauschprozesse in Analogie zum Metall–Halogen-Austausch werden nicht beobachtet, was sich in hohen Ausbeuten niederschlägt. Eine Auswahl der Reaktionen ist in Schema 5 zusammengefasst.



Schema 5 Silicium-Element-Bindungsknüpfungen mittels Silyltriflaten

Auf zwei synthetische Probleme beim Einsatz von Silyltriflaten soll an dieser Stelle noch besonders hingewiesen werden:

- Die stark hygroskopische Trifluormethansulfonsäure sollte vor ihrem Einsatz destilliert und anschließend unter Argon aufbewahrt werden. Feuchtigkeitsspuren in der Säure führen immer zur Bildung unerwünschter Siloxanstrukturen.
- Reaktionen mit Silyltriflaten sollten nicht in THF durchgeführt werden. Wie Untersuchungen von Matyjaszewski [79] gezeigt haben, katalysieren Silyltriflate die kationische Ringöffnungspolymerisation von THF (Schema 6).

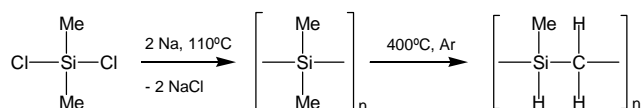


Schema 6 Silyltriflatkatalysierte Ringöffnungspolymerisation von Tetrahydrofuran

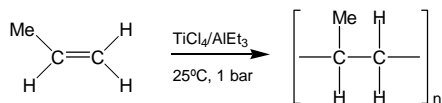
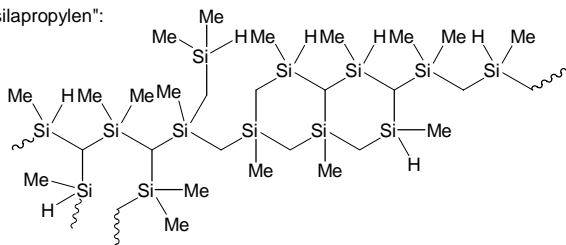
3. Synthese und Reaktionsverhalten triflatsubstituierter Organosiliciumpolymere

3.1 Poly(silylenmethylene)

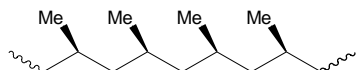
Seit Untersuchungen von Yajima [80] gezeigt haben, daß Poly(silylenmethylene) („Polycarbosilane“) geeignete Ausgangsstoffe für SiC-Fasern (Nicalon) sind, hat sich das Interesse an dieser Polymerklasse deutlich verstärkt. Der Yajima-Prozess beinhaltet die Wurtz-Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Natrium zum unlöslichen Polydimethylsilan und seine thermische Umlagerung zum löslichen Poly(methylsilylenmethylene) (Schema 7). Dieses besitzt jedoch keine dem Polypropylen analoge lineare Struktur wie zunächst vermutet wurde [81]. Es handelt sich vielmehr um ein komplexes Gerüst aus Ring- und Käfigstrukturen, deren Bildungsmechanismus noch nicht vollständig geklärt ist [82]. Schema 7 vermittelt einen Eindruck von der Struktur des „Polysilapropylens“ und vergleicht mit Polypropylen, welches nach dem Mülheimer-Normaldruck-Verfahren als lineares, isotaktisches Polymer erhalten wird.



„Polysilapropylen“:



isotaktisches Polypropylen

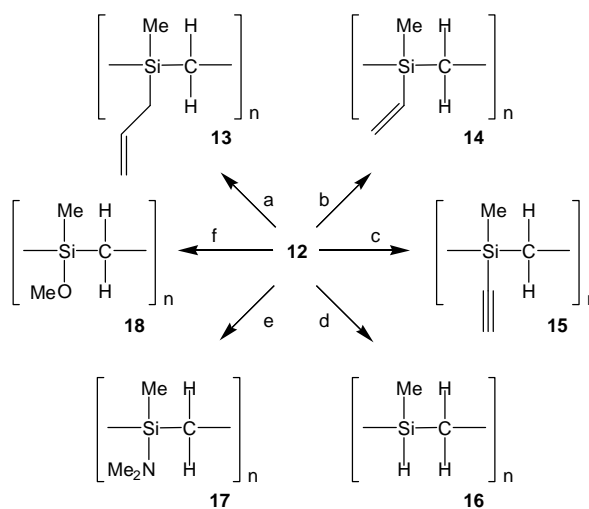
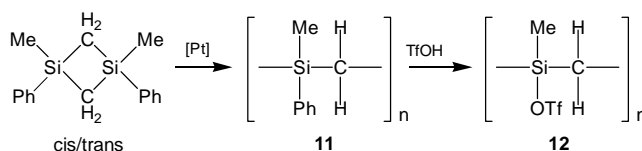


Schema 7 Thermolytische Darstellung von „Polysilapropylen“ nach Yajima [80]

In der Folge hat es nicht an Versuchen gefehlt, hochmolekulare Poly(silylenmethylene) mit regulärer Struktur auf anderen Wegen zu erhalten. Reduktive Koppelungen von Dichlorsilanen mit Dibrommethan [36, 83] oder von Chlormethylchlorsilanen [37] führten jedoch ebenfalls zu irregulären Strukturen. Diese enthalten neben der idealen Carbosilaneinheit $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_2$ auch Oligosilaneinheiten und kurze Kohlenstoffketten. Beim

Versuch, in derartige Polymere mittels $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{AlCl}_3$ Chlorsubstituenten einzuführen, wurden nur Oligomere ($M_w \approx 2000$) mit SiMe_2Cl -Endgruppen erhalten [33, 34].

Einzig die Übergangsmetallkatalysierte Ringöffnungspolymerisation von 1,1,3,3-Tetraorgano-1,3-disilacyclobutanen [84–86] führte nach Untersuchungen von Interrante [19] zu linearen, hochmolekularen Poly(silylenmethylenen) ($M_w \approx 200\,000\text{--}300\,000$), die eine regulär alternierende Anordnung von Silicium- und Kohlenstoffatomen in der Polymerkette aufweisen. Nachdem die Synthesen für funktionell substituierte 1,3-Disilacyclobutane verbessert wurden, gelang ausgehend von diesen Monomeren in aufwendigen Mehrstufensynthesen die Darstellung von neuen Poly(silylenmethylenen), die Si-Cl, Si-OR bzw. Si-H-Einheiten enthalten [87–93]. Überraschenderweise gelang es jedoch nicht, die Chlorderivate mittels Organolithium- oder Organomagnesiumverbindungen zu alkylieren. Reaktionen mit Grignardverbindungen verlaufen unvollständig, Lithiumorganyle abstrahieren Protonen vom Kohlenstoffatom und initiieren damit Vernetzungsreaktionen [90]. Daher bot sich die Synthese eines triflatsubstituierten Poly(silylenmethylenes) **12** an. Ausgehend vom Phenylderivat **11** ist **12** in hohen Ausbeuten zugänglich. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird nur ein relativ schmales Signal beobachtet, was den regulären Kettenaufbau bestätigt. Die Umsetzung von **12** mit Nucleophilen macht

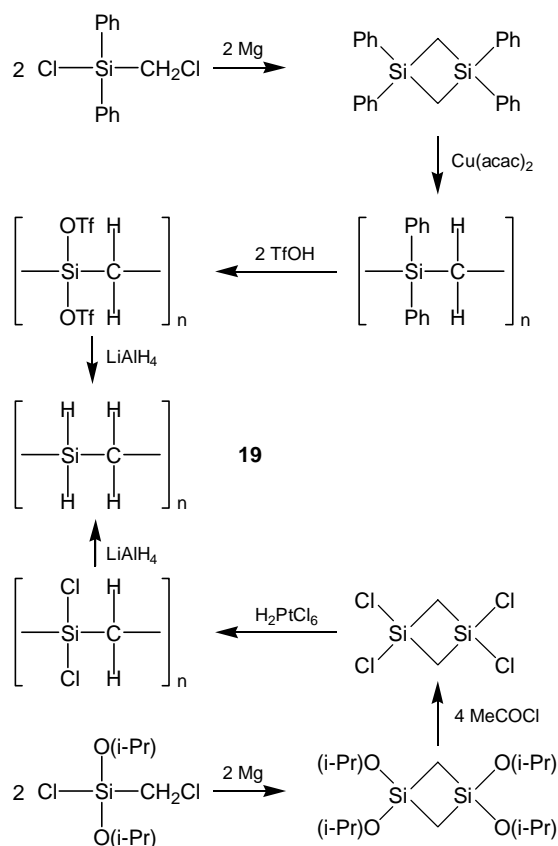


a: $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{MgCl}$; b: $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$; c: $\text{HC}\equiv\text{CMgCl}$
d: LiAlH_4 ; e: $\text{Me}_2\text{NH} / \text{Et}_3\text{N}$; f: $\text{MeOH} / \text{Et}_3\text{N}$

Schema 8 Darstellung und Umsetzung des triflatsubstituierten Poly(silylenmethylenes) **12**

zahlreiche neue Derivate zugänglich und verläuft in allen Fällen vollständig (Schema 8) [94, 95]. Die Molekulargewichte der funktionellen Derivate liegen im gleichen Bereich wie die der Ausgangsverbindung **11** (Tab. 1). Daraus kann geschlossen werden, daß im Verlauf der Protodesilylierungs- und Substitutionsprozesses keine Kettenspaltungsreaktionen auftreten.

Im Gegensatz zu dem in Schema 7 gezeigten Netzwerk kann Polymer **16** berechtigterweise als Polysila-propylen bezeichnet werden. Wie aus der 1:2:1-Aufspaltung des Methylsilyl-Signals im ^1H -NMR-Spektrum hervorgeht, ist die Konfiguration ataktisch [90]. Dieses erklärt sich aus dem nicht-stereospezifischen Verlauf der Ringöffnungspolymerisation sowie aus der als *cis/trans*-Gemisch eingesetzten Ausgangsverbindung. Diese Ergebnisse ermutigten uns, auch die Stammverbindung Polysilaethylen **19** über Silyltriflate herzustellen. Ausgehend vom 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan konnte **19** in einer Ausbeute von 47% erhalten werden [96]. Das durch ROP entstehende schwerlösliche Poly(diphenylsilylenmethylen) löst sich im Verlauf der Protodesilylierung auf und wird anschließend mit Lithiumalanat reduziert. In Schema 9 wird diese Synthese dem von Interrante [97] gefundenen Zugang gegenübergestellt. Dieser erbringt nur eine Gesamtausbeute von 11%, da mehrere Zwischenprodukte destilliert werden müs-



Schema 9 Zwei Synthesemethoden des Polysilaethylens **19**

sen. Die in Abb. 1 gezeigten ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren belegen die reguläre Struktur der Verbindung **19**.

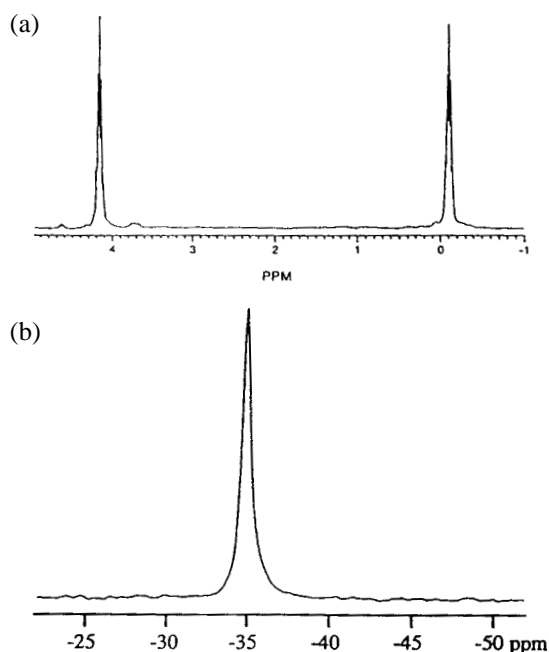
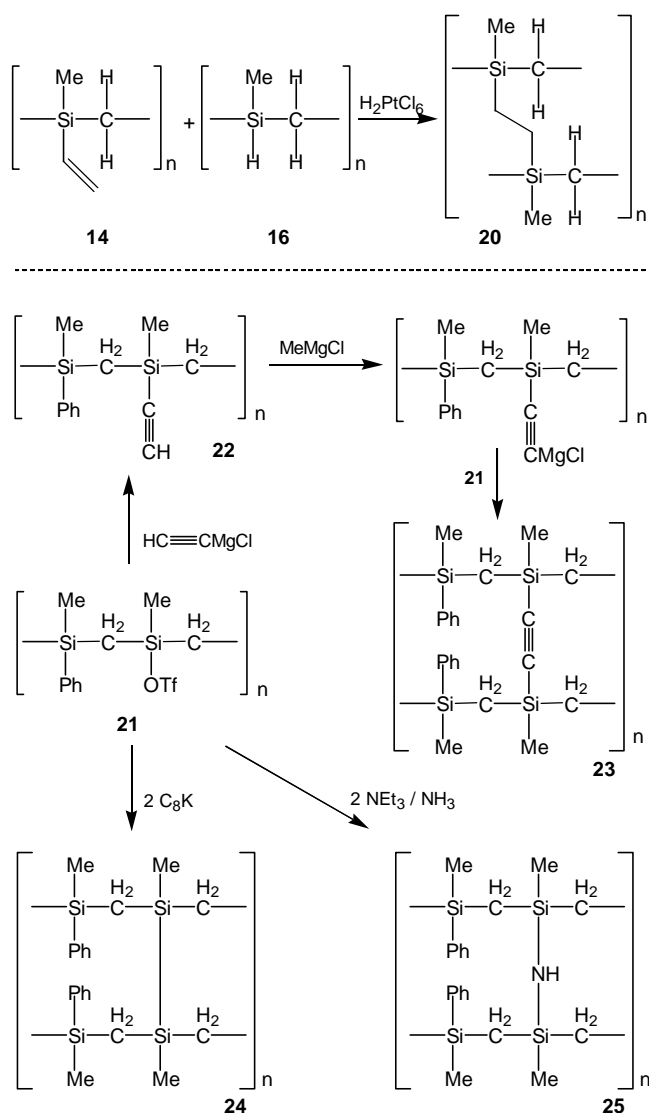


Abb. 1 ^1H - (a) und ^{29}Si -NMR-Spektrum (b) des Polysilaethylens $[\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2]_n$ **19**

Wie oben erwähnt, sind vernetzte Polymere geeignete Precursor für keramische Materialien. Ausgehend von triflatsubstituierten Poly(silylenmethylenen) konnten wir mehrere Vernetzungswege aufzeigen [94, 95, 98]. So lassen sich die Folgeprodukte **14** und **16** durch intermolekulare Hydrosilylierung zum Polymer **20** vernetzen. Andererseits können auch triflatsubstituierte Ketten direkt gekoppelt werden. In Schema 10 sind drei Methoden zusammengefaßt. Als Ausgangsverbindung verwendeten wir ein Polymer **21**, in dem nur 50% der Siliciumatome eine Triflatgruppe tragen. Der Grund besteht darin, daß die Löslichkeit der Produkte mit steigendem Vernetzungsgrad abnimmt und somit die NMR-spektroskopische Untersuchung erschwert wird. **21** kann mit C_8K reaktiv gekoppelt werden oder über NH- bzw. Alkin-Brücken vernetzt werden. **24** und **25** zeigen sehr breite Molmassenverteilungen sowie breite NMR-Signale, da die Vernetzung sowohl intermolekular als auch intramolekular erfolgen kann.

Der Einfluß von Funktionalität bzw. Vernetzung auf das Thermolyseverhalten soll abschließend verdeutlicht werden. In Abb.2 werden die TGA-Daten von Poly(dimethylsilylenmethylen) $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2]_n$ mit denen des Si-H funktionellen Derivates **19** und des vernetzten Produktes **20** verglichen. Während die Thermolyse des linearen, unfunktionalisierten Derivates keinen keramischen Rückstand ergibt, beträgt dieser bei **20** 19%. Der weitaus beste SiC-Precursor ist allerdings **19**, bei dem



Schema 10 Vernetzungsreaktionen an Poly(silylenmethylenen)

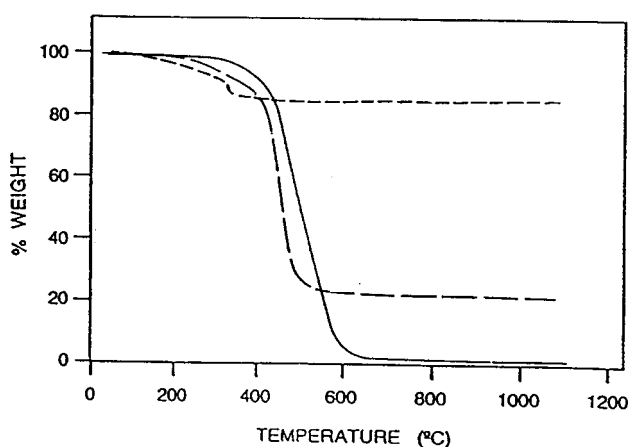


Abb. 2 Vergleichende TGA-Messung der Poly(silylenmethylenen) $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2]_n$ (—), $[\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2]_n$ **19** (----) und $[\text{Me}(-\text{CH}_2)\text{Si}-\text{CH}_2]_n$ **20** (- -)

Tab. 1 ^{29}Si -NMR-Daten und Molmasseverteilung (GPC) der Polysilylenmethylenen **11–25**

Nr.	Summenformel	M_w $M_w:M_n$	$\delta^{29}\text{Si}$ ppm
11	$[\text{MePhSi}-\text{CH}_2]_n$	82 500 2.4	-4.7
12	$[\text{Me}(\text{OTf})\text{Si}-\text{CH}_2]_n$	—	39.8
13	$[\text{Me}(\text{All})\text{Si}-\text{CH}_2]_n$	65 000 2.9	2.1
14	$[\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}-\text{CH}_2]_n$	38 900 3.2	1.9
15	$[\text{Me}(\text{HC}\equiv\text{C})\text{Si}-\text{CH}_2]_n$	35 500 3.0	-17.9
16	$[\text{MeHSi}-\text{CH}_2]_n$	34 600 3.4	-13.5
17	$[\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{Si}-\text{CH}_2]_n$	—	7.4
18	$[\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}-\text{CH}_2]_n$	—	14.0
19	$[\text{SiH}_2-\text{CH}_2]_n$	37 000 2.8	-35.1
20	$[\text{Me}(\text{CH}_2)\text{Si}-\text{CH}_2]_n$	65 000 3.4	1.5
21	$[\text{MePhSi}-\text{CH}_2-\text{Me}(\text{OTf})\text{Si}^*-\text{CH}_2]_n$	—	-3.8 38.6*
22	$[\text{MePhSi}-\text{CH}_2-\text{Me}(\text{HC}\equiv\text{C})\text{Si}^*-\text{CH}_2]_n$	53 000 2.9	-16.5* -5.0
23	$[\text{MePhSi}-\text{CH}_2-\text{Me}(\equiv\text{C})\text{Si}^*-\text{CH}_2]_n$	109 000 3.1	-18.0* -6.9
24	$[\text{MePhSi}-\text{CH}_2-\text{Me}(\text{R}_3\text{Si})\text{Si}^*-\text{CH}_2]_n$	48 700 4.9	-21.0 br* -4.3
25	$[\text{MePhSi}-\text{CH}_2-\text{Me}(\text{-NH})\text{Si}^*-\text{CH}_2]_n$	—	-6.3 br 3.3 br*

Vi = Vinyl, All = Allyl

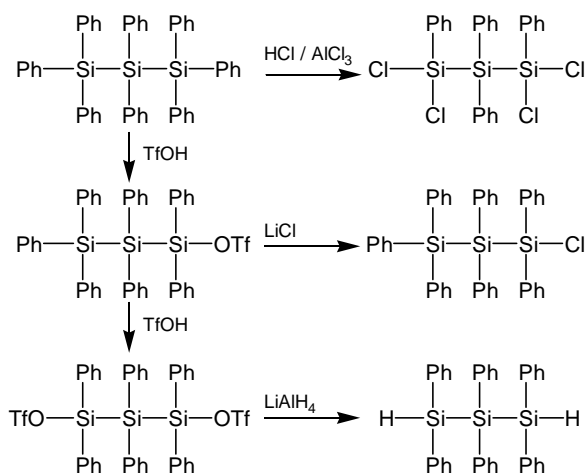
ein keramischer Rückstand von 85% (theor. 91%) gefunden wird. **19** wird bereits zwischen 200 und 300 °C unter Eliminierung von Wasserstoff und einer geringfügigen Menge Methan vernetzt. Bei höheren Temperaturen wird kein weiterer Masseverlust beobachtet. Das Produkt enthält entsprechend der Ergebnisse der Elementaranalyse keinen überschüssigen elementaren Kohlenstoff.

3.2 Oligosilane, Polysilane und Polysilone

Polysilane, die aus einer linearen Kette von Siliciumatomen aufgebaut sind, wurden in den letzten Jahren ausführlich untersucht und weisen eine Reihe interessanter Eigenschaften auf [21–23]. Das erste Beispiel, Poly(dimethylsilan) $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$, wurde als unlösliches weißes Pulver beschrieben [99] und bekam Bedeutung als Yajima die thermolytische Umwandlung in Fasern von β -SiC beschrieb [80] (s. Schema 7). Die Entwicklung der Polysilanchemie erhielt Auftrieb, als West [100] ein lösliches Polysilan, ein 1:1-Copolymer aus Dimethylsilyl- und Methylphenylsilyl-Einheiten, beschrieb. Polysilane zeigen eine intensive Absorption im nahen UV-Bereich, die sich mit wachsendem Molekulargewicht verschiebt [101]. Unter Bestrahlung kommt es zur Photofragmentierung, wobei sowohl Silylene R_2Si als auch cyclische Oligomere eliminiert werden. Diese Ei-

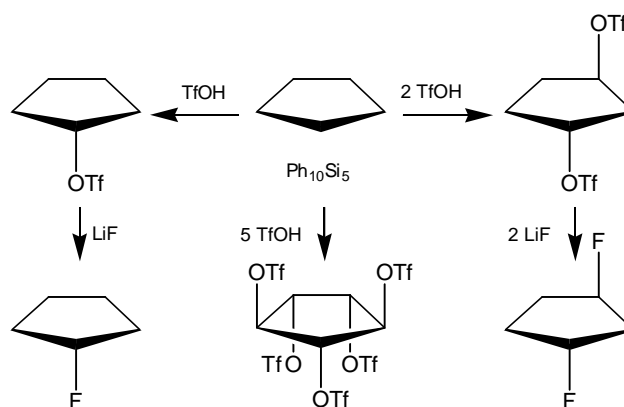
genschaft führte zur Nutzung der Polysilane als Photoresists für die Mikroelektronik [102]. Bis heute sind reduktive Kopplungen vom Wurtz-Typ die meist angewandte Synthesemethode für Polysilane. Dabei wurden eine große Zahl alkyl- und aryl-substituierter Polysilane erhalten. Allerdings toleriert diese Synthesemethode keine funktionellen Gruppen, und deren Einführung erfordert aufwendige zusätzliche Reaktionsstufen. Relativ wenig untersucht sind hingegen verzweigte Polysilane und Polysilane [RSi]_n, [24, 103–105]. Diese formalen Analoga zu Polyacetylen liegen aber nicht als lineare, konjugierte Polymere vor, was auf Grund der vom Kohlenstoff zum Silicium abnehmenden π -Bindungstendenz auch zu erwarten ist. Es handelt sich hierbei um dreidimensionale Netzwerke, zu denen keine Kohlenstoffanaloge existieren.

Die effektivste Methode zur Einführung funktioneller Gruppen in Oligo- und Polysilane ist die elektrophile Spaltung von Phenyl-Silicium-Bindungen. Lange Zeit wurde diese Spaltung mit HX/AlX₃ (X = Cl, Br, I) durchgeführt. Diese Methode differenziert jedoch nicht zwischen verschiedenen positionierten Phenylgruppen [106] und führt entweder zu teilhalogenierten Produktgemischen oder zu vollhalogenierten Produkten. Die Phenyl-Si-Bindungsspaltung mittels Trifluormethansulfonsäure erweist sich hier als Methode der Wahl. Die Reaktion von linearen oder cyclischen Oligosilanen mit ein oder zwei Äquivalenten CF₃SO₃H führt zu einer stufenweisen Protodephenylierung [38, 47, 68, 69, 107–114]. Der Austausch einer Phenylgruppe gegen eine Triflatgruppe deaktiviert die verbleibenden Phenylgruppen am Siliciumatom gegen einen weiteren elektrophilen Angriff. Im Schema 11 werden beide Methoden der Protodephenylierung am Beispiel eines Trisilans verglichen.



Schema 11 Vergleich der Protodephenylierung von Octaphenyltrisilan mittels HCl/AlCl₃ bzw. Trifluormethansulfonsäure

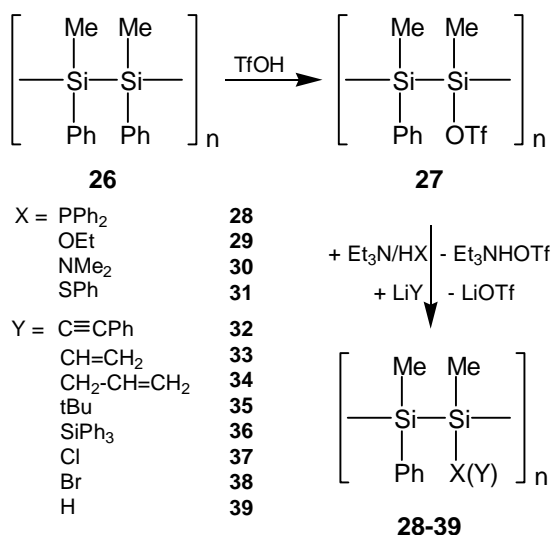
Besonders deutlich werden die Vorteile der Protodephenylierung mit CF₃SO₃H bei der Dearylierung perphenylierter Cyclooligosilane. Die Reaktion mit HX/AlX₃ erlaubt nur die Darstellung der Halogenverbindungen [SiX₂]_n (n = 4–6, X = Cl, Br, I) [115–118]. Die Protodephenylierung mit CF₃SO₃H verläuft viel selektiver. Matyjaszewski und Hassler synthetisierten verschiedene triflatsubstituierte Cyclotetrasilane [119–121]. Dabei entstehen unterschiedliche Diastereomere, die mittels ²⁹Si-NMR detektiert werden konnten. Wir berichteten über die selektive Mono- und 1,3-Difunktionalisierung von [SiPh₂]₅ [47, 122–124]. Hassler konnte anhand der Kristallstruktur des fluorierten Folgeproduktes 1,3-Ph₈Si₅F₂ zeigen, dass überwiegend das 1,3-*trans*-Produkt entsteht [125]. Stüger synthetisierte das pentatriflat-substituierte Derivat Ph₅Si₅(OSO₂CF₃)₅ [76], wobei die Stereochemie nicht eindeutig geklärt ist. Triflatsubstituierte Cyclohexasilane wurden von Hengge [126, 127] und unserem Arbeitskreis [46] beschrieben. Deren gegenüber Chlorderivaten deutlich höhere Reaktivität wurde besonders für die Darstellung von Übergangsmetallsubstituierten Oligosilanen interessant [128, 129]. In Schema 12 sind ausgewählte Umsetzungen des Decaphenylpentasilans zusammengefasst.



Schema 12 Protodephenylierung und Fluorierung von Decaphenylcyclopentasilan

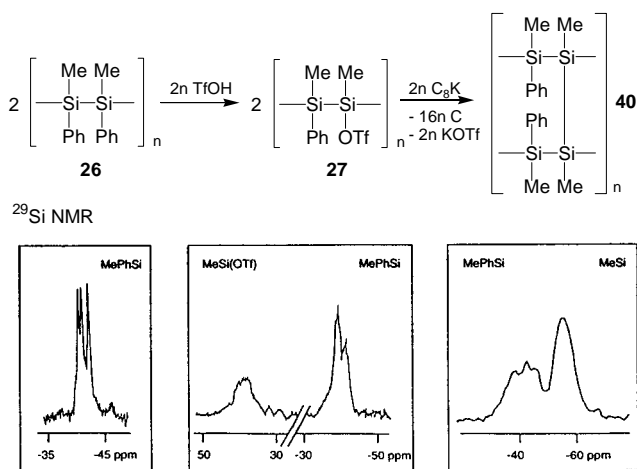
Poly(methylphenylsilan) oder Copolymere mit Methylphenylsilyl-Einheiten sind geeignete Ausgangsverbindungen für die Einführung funktioneller Gruppen in Polysilane. Die Dephenylierung dieser Polymere mit Trifluormethansulfonsäure und anschließende nucleophile Substitutionen ist die effektivste Route zur Darstellung funktionalisierter Polysilane. Zahlreiche neue Derivate konnten in unserem Arbeitskreis [46, 47, 130] sowie von Matyjaszewski [131–133] erhalten werden. Bis zu 50% der Siliciumatome können in einem Schritt dearyliert werden, ohne daß eine merkliche Kettenspaltung zu beobachten ist. Dies konnten wir zeigen, indem wir für alle Umsetzungen ein standardisiertes Ausgangs-

polymer **26** ($M_w = 12500$, $M_n = 5500$) [134] einsetzen. Für alle hydrolysestabilen Produkte wurden Molmassen in gleicher Größenordnung gefunden. Die löslichen Polymere **28–39** wurden in 85–90% Ausbeute isoliert (Tab.2). Die Reaktionen sind in Schema 13 zusammengefasst.



Schema 13 Protodephenylierung und Funktionalisierung des Poly(methylphenylsilans) **26**

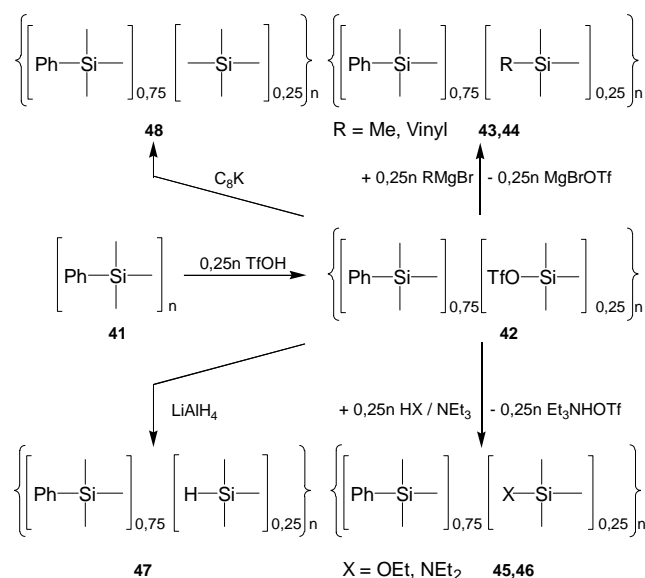
Das triflatsubstituierte Polysilan **27** kann auch zur gezielten Vernetzung genutzt werden. Während die Reduktion mit Alkalimetallen nur unvollständig abläuft, gelingt sie mit Kalium-graphit C₈K bei niedrigen Temperaturen in hohen Ausbeuten. Der Verlauf der Reaktion kann mittels ²⁹Si-NMR verfolgt werden (Schema 14) [135]. Die Reduktion muß dabei „invers“ erfolgen (d.h. Zugabe des C₈K in Portionen zur gelösten Silici-



Schema 14 Reduktive Kupplung des triflatsubstituierten Polysilans **27** mittels Kaliumgraphit

umverbindung). Dieses Verfahren ist notwendig, da ein Überschuß des sehr starken Reduktionsmittels sowohl zum Polymerabbau als auch zur Reduktion des Triflat-Ions führen kann.

Die ersten Polysilane [RSi]_n (R = Alkyl, n ≈ 1000) wurden 1989 beschrieben [24, 103–105]. Sie wurden durch Reduktion von Organotriflorsilanen mit Natrium/Kalium-Legierung im Ultraschallbad erhalten. Die Wahl des Alkylsubstituenten bestimmt die Polymereigenschaften entscheidend. Während [MeSi]_n völlig unlöslich ist, ist [HexSi]_n extrem gut in organischen Lösungsmitteln löslich. Bei röntgenographischen Untersuchungen konnten keinerlei Kristallinität oder strukturelle Periodizität nachgewiesen werden. Dieses spricht für ein Netzwerk aus Käfigen und Ringen unterschiedlicher Größe. Folglich nehmen Polysilane eine strukturelle Mittelstellung zwischen Polysilanen und elementarem Silicium ein [136, 137]. Das phenylierte Polymer [PhSi]_{n **41** ($M_w = 6400$), welches für Derivatisierungen interessant war, erhielten wir durch „inverse Reduktion“ des PhSiCl₃ mit C₃K [138]. Das Netzwerk ist gegenüber Säureangriff stabiler als lineare Polysilane und nucleophile Folgereaktion an Chlorderivaten verlaufen unvollständig [104]. Daher ist eine effiziente Abgangsgruppe hier besonders wichtig. Normalerweise führten wir die Protodephenylierung im stöchiometrischen Verhältnis [PhSi]_n : TfOH = 4 : 1 durch. Ein höherer Zusatz der Säure führt zu Gerüstspaltungen. Das triflatsubstituierte Polysilan **42** kann wiederum mit Nucleophilen zu den Polymeren **43–47** umgesetzt werden (Schema 15). Die Reduktion von **42** mittels C₃K führt zu einem Derivat **48**, welches quarternäre Silicium-Atome enthält [138]. Hierbei stößt man aber bald an die}



Schema 15 Protodephenylierung und Funktionalisierung des Poly(phenylsilans) **41**

Löslichkeitsgrenze. Beim Versuch weitere Phenylgruppen abzuspalten, fällt ein unlösliches, siliciumreiches Produkt aus.

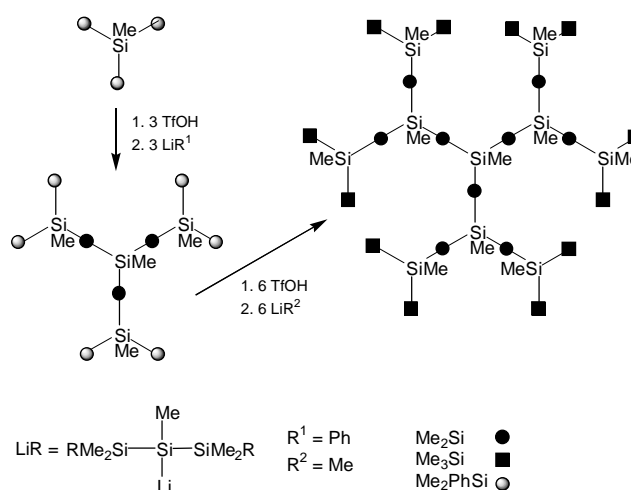
Tab. 2 ^{29}Si -NMR-Daten und Molmasseverteilung (GPC) der Polysilane und Polysilane **26–48**

Nr.	Summenformel	M_w $M_w:M_n$	$\delta^{29}\text{Si}$ ppm
26	$[\text{MePhSi}]_n$	12 500 2.3	-42.3
27	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{OTf})]_n$	–	-37.3; +42.8*
28	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{PPh}_2)]_n$	–	-40.2; -36.5*
29	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{OEt})]_n$	–	-38.3; -14.0*
30	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{NMe}_2)]_n$	–	-39.3; -31.6*
31	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{SPh})]_n$	–	-39.6; -22.8*
32	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{C}\equiv\text{CPh})]_n$	14 000 2.5	-40.2; -50.0*
33	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{Vi})]_n$	9 900 3.0	-44.5*; -39.7
34	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{All})]_n$	10 500 2.8	-41.8; -35.9*
35	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{tBu})]_n$	9 400 2.9	-40.0; -36.8*
36	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{SiPh}_3)]_n$	16 700 2.6	-40.8; -79.3*; -21.4
37	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{Cl})]_n$	–	-37.5; +4.8*
38	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{Br})]_n$	–	-39.0; -9.7*
39	$[\text{MePhSi-MeSi}^*(\text{H})]_n$	8 400 3.0	-45.0; -65.1*
40	$[\text{MePhSi-MeSi}^*]_n$	14 500 5.3	-46.6; -59.1*
41	$[\text{PhSi}]_n$	6 400 2.0	-69.0
42	$[(\text{PhSi})_{0.75}(\text{Si}^*\text{OTf})_{0.25}]_n$	–	-65.3; +37.5*
43	$[(\text{PhSi})_{0.75}(\text{MeSi})_{0.25}]_n$	6 500 2.2	-54.1 – (-71.2) br
44	$[(\text{PhSi})_{0.75}(\text{ViSi})_{0.25}]_n$	5 600 2.3	-61.9 – (-77.2) br
45	$[(\text{PhSi})_{0.75}(\text{EtOSi}^*)_{0.25}]_n$	6 900 2.2	-47.7*; -68.9
46	$[(\text{PhSi})_{0.75}(\text{Et}_2\text{NSi}^*)_{0.25}]_n$	–	-57.5*; -69.6
47	$[(\text{PhSi})_{0.75}(\text{HSi}^*)_{0.25}]_n$	5 400 2.5	-70.0; -86.1*
48	$[(\text{PhSi})_{0.75}(\text{Si}^*)_{0.25}]_n$	12 800 5.5	-71.6; -110.5*

Vi = Vinyl, All = Allyl

In letzter Zeit richtete sich das Interesse zunehmend auch auf Polysilandendrimere. Den Ausgangspunkt bildet hierbei eine Methyl-Si-Einheit. Die bis heute größten, reinen Dendrimere dieses Typs wurden durch stufenweise Protodearylierung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ sowie anschließende Salzeliminierung mit Silyllithiumverbindungen erhalten [139–142]. Ein charakteristisches Beispiel wird in Schema 16 vorgestellt.

Der Übergang von linearen (1D) zu verzweigten (2D) und Netzwerk-Polymeren (3D) ändert die optoelektronischen Polymereigenschaften. Die Verzweigung der Polymerkette führt sowohl zu einer Verstärkung der Si-Si- σ -Konjugation als auch zu einer Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem σ -HOMO und dem σ^* -



Schema 16 Aufbau eines dendrimeren Oligosilans über Triplatzwischenstufen [139]

LUMO. Die wachsende Mobilität der σ -Elektronen führt zu einer Absenkung des ersten Ionisierungspotentials [143, 144]. Zunehmende Verzweigung verbreitert die Absorptions-/Emissionsspektren und verschiebt die Maxima zu größeren Wellenlängen [145]. Typische Photoemissionen von Polysilinen werden zwischen 400 und 700 nm gefunden, die von Polysilanen bei 300 nm. Verzweigte Polysilane zeigen elektronische Eigenschaften, die zwischen denen von Polysilanen und Polysilinen liegen [103, 105, 145, 146]. Polymere mit 2D- und 3D-Topologie können auch als SiC-Precursor verwendet werden, da sie gegenüber linearen (1D) Polysilanen höhere keramische Ausbeuten ergeben [147, 148]. Die besten keramischen Ausbeuten zwischen 69 und 84% (in Abhängigkeit vom Verhältnis $x:y$) werden beim verzweigten Polymer $[(\text{PhSi})_x(\text{Me}_2\text{Si})_y]_n$ gefunden [149]. Allerdings wächst der Anteil freien Kohlenstoffs im Festkörper mit wachsendem C/Si-Verhältnis im Ausgangspolymer.

Am Ende dieses Abschnitts soll darauf hingewiesen werden, daß reduktive Kopplungen vom Wurtz-Typ zwar die Hauptmethode für die Polysilanherstellung sind. Daneben finden jedoch andere Methoden wachsendes Interesse, wie die katalytische Dehydropolymerisation durch Metallocene [150–155] oder die basenkatalysierte Disproportionierung von Halodisilanen [156].

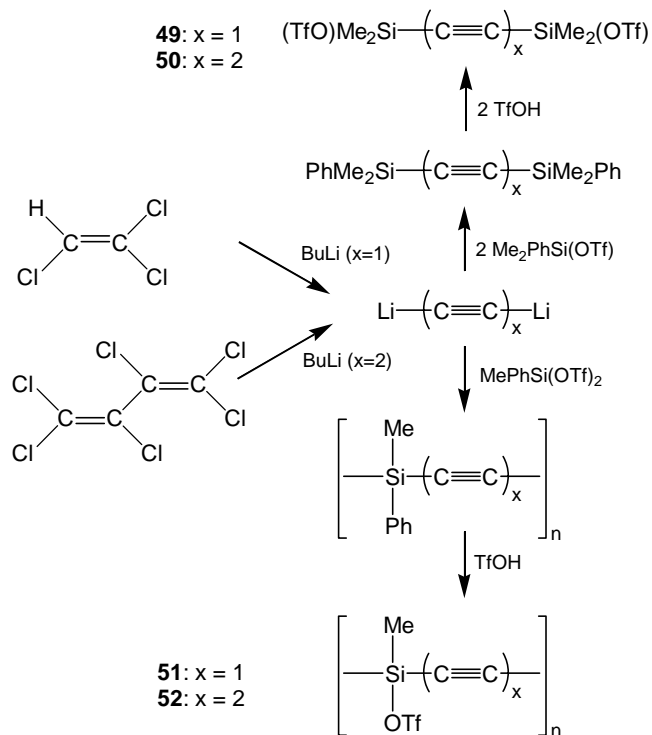
3.3 Poly(silylenalkine)

In den letzten Jahren richtete sich verstärktes Interesse auf Polymere, in denen Organosilylgruppen mit π -Elektroneneinheiten alternieren. Es ist bekannt, daß Silyl- oder Polysilylgruppen durch (δ -p) π -Überlappung [157] oder (σ^* -p) π -Wechselwirkung [158–161] mit Mehrfachbindungssystemen in Konjugation treten können. Daher kann erwartet werden, daß die Verbindungen nach

oxidativer Dotierung leitfähig werden. Doppel- oder Dreifachbindungen in Organosiliciumpolymeren sollten bei Thermolyse zu Netzwerkstrukturen führen. Damit sind sie ebenfalls potentielle Precursor für keramische Materialien.

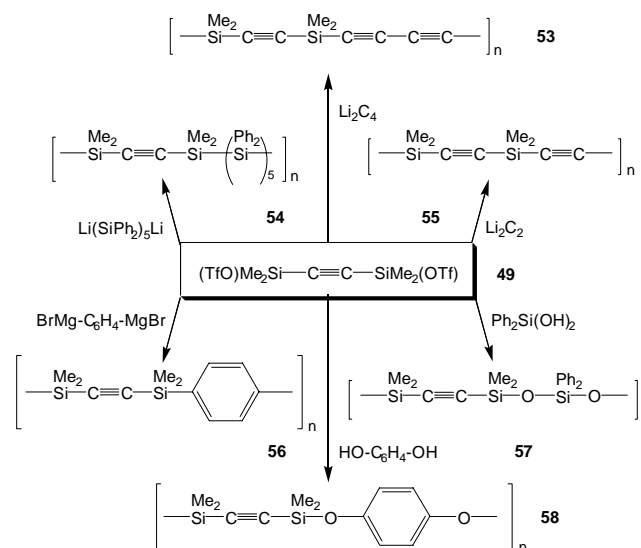
Die Kupplungsreaktion von Dilithioderivaten ungesättigter organischer Verbindungen mit Dichlorsilanen oder Dichlordisilanen ist eine gängige Polymersynthese [26, 28–30]. Polymere, die nach dieser Methode dargestellt wurden, enthalten nach der Hydrolyse des Reaktionsgemisches jedoch meist Siloxeinheiten in der Polymerkette, welche auf unumgesetzte Si–Cl-Funktionen zurückzuführen sind. Die Siloxeinheiten können die Elektronendelokalisation behindern. Deshalb sucht man intensiv nach Synthesen, die keine Alkalimetallhalogenid-Abspaltung beinhalten. Ringöffnungspolymerisationen mit Alkylolithiumverbindungen [27, 162] sowie Polymerisationen von Silylethenen mit Palladium- [163, 164], Rhodium- [165, 166] und Platinkatalysatoren [25] wurden beschrieben.

Wir fanden effektive Synthesewege zum Aufbau derartiger Polymere ausgehend von α,ω -bis[(trifluoromethyl)sulfonyloxy]-substituierten Organosiliciumverbindungen. Diese lassen sich auf relativ einfachem Weg aus den entsprechenden Phenylderivaten herstellen [45, 47, 50, 167–169]. Schema 17 zeigt als Beispiel die Synthese der α,ω -Bis[(trifluoromethyl)sulfonyloxy]ethine **49**, **50**. Dabei ist zu betonen, daß die Silyltriflate einfacher zugänglich sind als die analogen Halogende-



Schema 17 Darstellung triflatsubstituierter Poly(silylenalkyne)

riate. Teilweise sind diese sogar unbekannt. Die Reaktionen der α,ω -Bis(silyltriflate) mit Dinucleophilen liefern Polymere in hohen Ausbeuten (Tab. 3). In Schema 18 wird dies am Beispiel der Synthese der Poly(silylenalkyne) **53**–**58** aus **49** gezeigt [170]. Austauschprozesse, analog zum Metall–Halogen-Austausch, werden nicht beobachtet. Folglich findet man in der Polymerkette ein regulär alternierendes Arrangement von Organosilyl- und Organoeinheiten. Dies wird durch schmale Signale in den ^{29}Si -NMR-Spektren belegt. Ausgehend von α,ω -Bis[(trifluoromethyl)sulfonyloxy]butadiin **50** können analoge Polymere erhalten werden. Das Synthesepotential wird aber noch bedeutend größer, wenn man in Rechnung stellt, dass auch die Umsetzung anderer α,ω -Bis(silyltriflate) mit Li_2C_2 oder Li_2C_4 zu Copolymeren mit Alkineinheiten führt.



Schema 18 Synthese von Copolymeren durch Polykondensation von α,ω -Bis[(trifluoromethyl)sulfonyloxy]ethin **49** mit Dinucleophilen

Die Leitfähigkeit einiger Poly(silylenethine) und Poly(silylenbutadiene) in Form dünner Filme wurde bestimmt. Alle Filme waren Isolatoren mit Leitfähigkeitswerten von 10^{-12} – $10^{-15} \text{ Scm}^{-1}$. Nach Dotierung mit Elektronenakzeptoren wie FeCl_3 oder SbF_5 erreicht die Leitfähigkeit 10^{-2} – 10^{-5} Scm^{-1} und entspricht damit den Werten für konjugierte organische Polymere. Die Daten [28, 171–174] belegen, daß der Ladungstransport auch nach dem Einschub von einem oder mehreren Siliciumatomen in die konjugierte Polymerkette möglich ist.

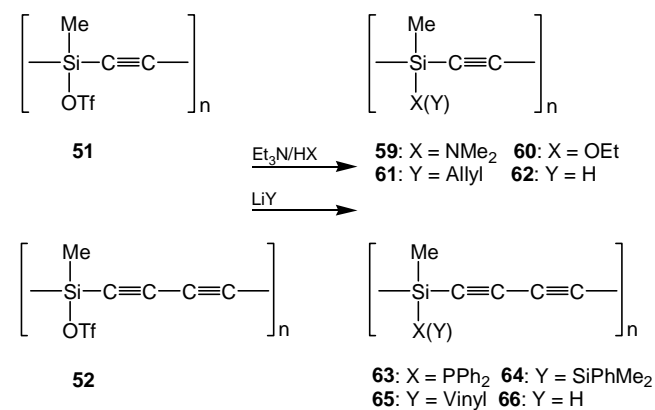
Poly(silylenethine) und Poly(silylenbutadiene) besitzen ebenfalls Interesse als präkeramische Materialien. Das thermische Verhalten wurde gleichzeitig von Barton [26, 29] und Corriu [175, 176] untersucht, wobei Vernetzungen schon bei relativ niedrigen Temperatu-

Tab. 3 ^{29}Si -NMR-Daten und Molmasseverteilung (GPC) der Poly(silylenalkine) **51**–**67**

Nr.	Formel	M_w $M_w:M_n$	$\delta^{29}\text{Si}$ ppm
51	$[\text{MeSi}(\text{OTf})-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	–	+4.0
52	$[\text{MeSi}(\text{OTf})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	–	+2.9
53	$[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}_2\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_2]_n$	5100 1.9	-39.3
54	$[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}_2\text{Si}-(\text{Si}^*\text{Ph}_2)_5]_n$	10400 2.6	-38.6; -42.5*
55	$[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	5400 1.7	-37.3
56	$[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4]_n$	7300 1.9	-20.9
57	$[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{OSi}^*\text{Ph}_2\text{O}]_n$	3800 2.0	-9.4; -44.2*
58	$[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}]_n$	5400 1.6	-4.9
59	$[\text{MeSi}(\text{NMe}_2)-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	–	-33.9
60	$[\text{MeSi}(\text{OEt})-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	–	-30.9
61	$[\text{MeSi}(\text{All})-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	18600 2.4	-41.2
62	$[\text{MeSi}(\text{H})-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	14000 2.5	-56.6
63	$[\text{MeSi}(\text{PPh}_2)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	–	-39.9
64	$[\text{MeSi}(\text{Si}^*\text{PhMe}_2)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	13500 2.7	-59.9; -20.8*
65	$[\text{MeSi}(\text{Vi})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	8600 2.4	-43.0
66	$[\text{MeSi}(\text{H})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$	5100 2.6	-58.0
67	$[\text{H}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiH}_2]_n$	11500 2.6	-76.8

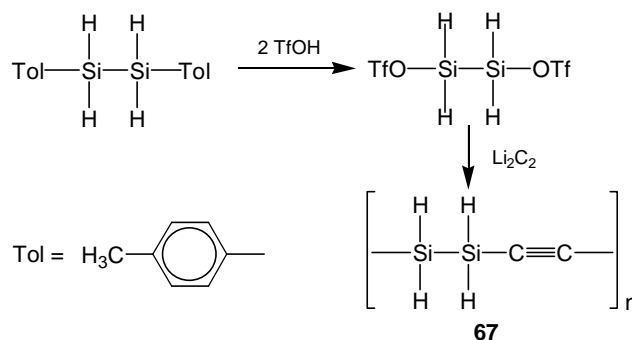
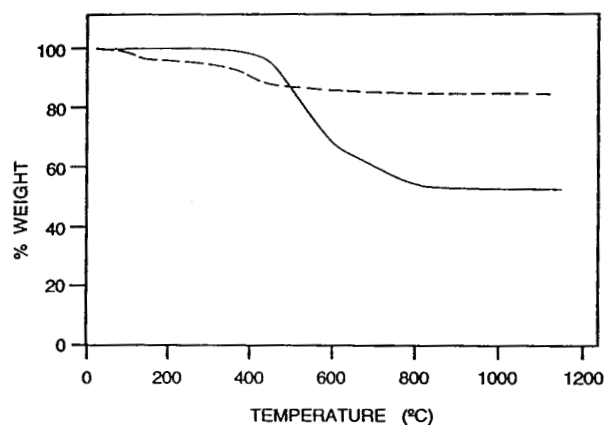
Vi = Vinyl, All = Allyl

ren gefunden werden. Die keramische Ausbeute variiert zwischen 40 und 80%. In Abhängigkeit von den Substituenten am Silicium treten wechselnde Mengen freien Kohlenstoffs auf. Daher suchten wir nach einer generellen Methode für den Substituentenaustausch. Auch phenylierte Poly(silylenalkine) können mittels Trifluormethansulfonsäure zu den Triflatderivaten **51**,

**Schema 19** Substitutionsreaktionen an den triflatsubstituierten Poly(silylenalkinen) **51** und **52**

52 dephenyliert werden [50, 167] (Schema 17). Die Polymerkette wird dabei nicht abgebaut. **51** und **52** können mit Nucleophilen in bekannter Weise vielseitig modifiziert werden (Schema 19).

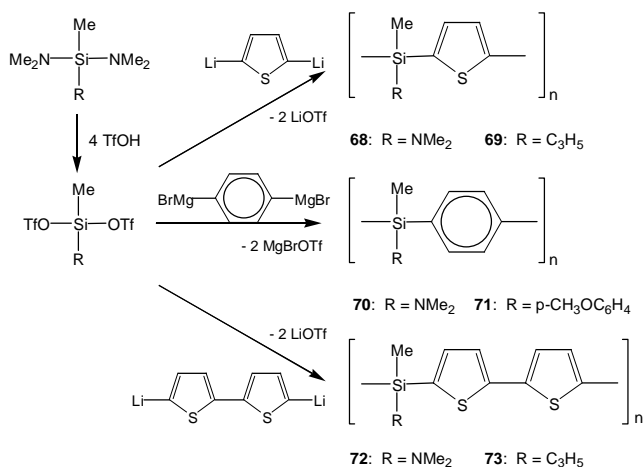
Wie schon im Kapitel 3.1 erwähnt, sind Polymere, die Si–H-Bindungen enthalten, besonders geeignete präkeramische Materialien, da sie bereits bei 200 °C unter Wasserstoffelimierung vernetzt werden. Wir versuchten daher die Synthese eines Poly(silylenethins) **67**, welches H-Substituenten trägt und außerdem, wie das Polysilaethylen **19**, ein Si/C-Verhältnis von 1:1 aufweist. Ausgangsverbindung ist das von Schmidbaur [175, 176] beschriebene wasserstoffreiche α,ω -Bis[(trifluoromethyl) sulfonyloxy]disilan. Dieses reagiert mit Li_2C_2 zum Polymer **67** gemäß Schema 20 [96]. Vergleicht man dessen Thermolyseverhalten mit dem der analogen methylierten Verbindung (Masseverlust: 46% [26]), so zeigt **67** einen deutlich geringeren Masseverlust (15%) (Abb. 3). Das Thermolyseprodukt wurde auch röntgenographisch untersucht. Dabei findet man bis 1000 °C einen röntgenamorphen Rückstand. Obwohl bei höheren Temperaturen kein weiterer Masseverlust auftritt, werden erst nach Erhitzen auf 1500 °C im Pulverdiagramm die für β -SiC typischen Peaks sichtbar. Diese

**Schema 20** Darstellung von Poly(disilylenethin) **67****Abb. 3** Vergleichende TGA-Messung des Poly(disilylenethins) $[\text{H}_2\text{Si}-\text{H}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ **67** (---) und seines methylierten Derivates $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ (—) [26]

Beobachtung deckt sich mit den ^{29}Si MAS NMR-Spektren, die nach Erhitzen auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ noch sehr breit sind, jedoch nach weiterer Temperatursteigerung das für $\beta\text{-SiC}$ typische Signal bei -20 ppm zeigen.

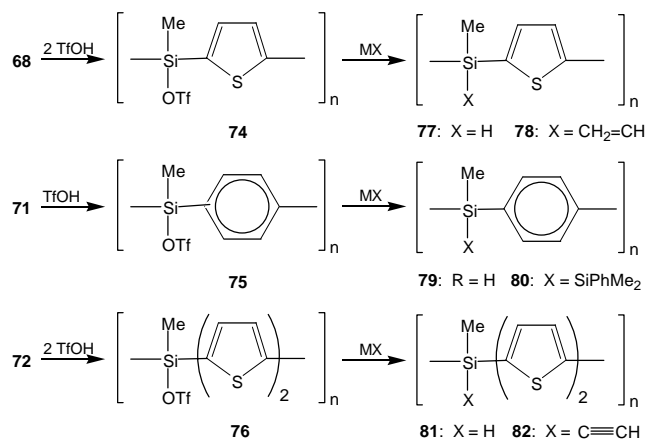
3.4 Poly(silylenphenylene) und Poly(silylthienylene)

Polymere, in denen Organosilylgruppen mit aromatischen oder heteroaromatischen Einheiten alternieren, besitzen ähnlich wie Poly(silylenalkine) Interesse als präkeramische Materialien und als potentiell leitfähige Polymere. Daher finden sowohl Poly(silylenphenylene) [30, 177–179] als auch besonders Poly(silylthienylene) [180–186] wissenschaftliches Interesse. Im Vergleich zu allen in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Polymertypen ergibt sich bei den Poly(silylenaromaten) jedoch ein Problem. Die Polymerkette ist durch Elektrophile leicht spaltbar. Daher war bis vor kurzer Zeit nur eine Arbeit zur Darstellung funktionell substituierter Poly(silylenphenylene) [177] bekannt. Auch wir mußten feststellen, daß phenylierte Poly(silylenaromaten) von Trifluormethansulfonsäure sowohl an der Seitenkette als auch an der Polymerhauptkette angegriffen werden [178]. Eine gezielte Funktionalisierung am Silicium ohne Spaltung der Polymerhauptkette erfordert also bessere Abgangsgruppen am Silicium. Zieht man die Spaltungssequenz von Silicium-Element-Bindungen mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Kap. 2.1) zu Rate, so bieten sich dafür Amino- [49], Allyl- [48] oder *para*-Anisylgruppen [44] an. Aminogruppen besitzen dabei die höchste Reaktivität. Im Gegensatz zu den Kohlenstoffsubstituenten sind sie jedoch nicht hydrolysestabil und erfordern zusätzlich den Einsatz der Säure im stöchiometrischen Verhältnis 2:1. Poly(silylen-1,4-phenylene) **70**, **71** [187, 188], Poly(silylen-2,5-thienylene) **68**, **69** [189] und Poly[5,5'-(silylen)-2,2'-dithienylene] **72**, **73** [190] mit geeigneten Abgangsgruppen können gemäß

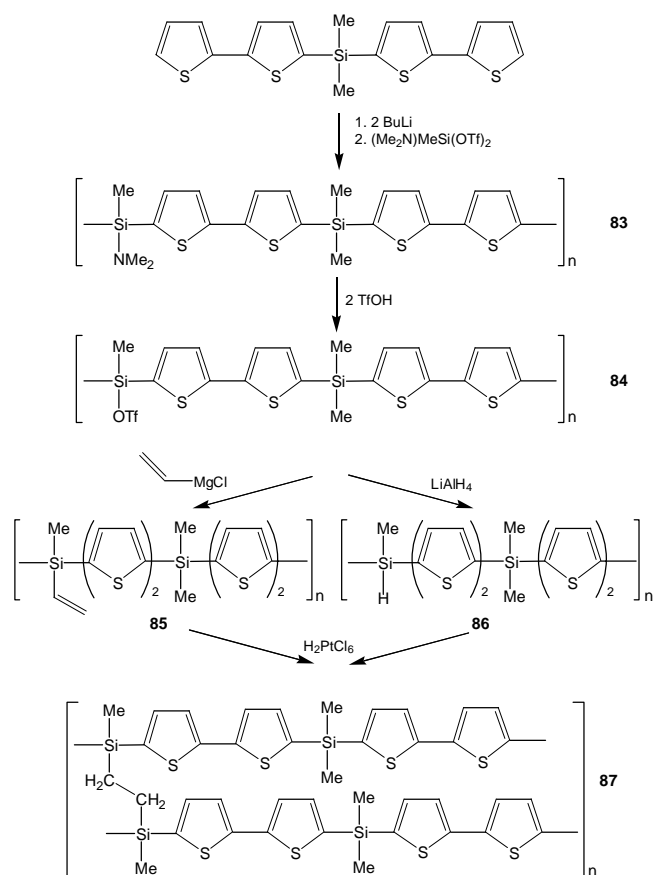


Scheme 21 Darstellung funktionell substituierter Poly(silylenphenylene) und Poly(silylthienylene) aus Silyltriflatvorstufen

Schema 21 hergestellt werden. Ausgehend von diesen Polymeren können die Triflatderivate **74–76** und in Folgeaktionen eine große Zahl weiterer Verbindungen hergestellt werden. Die in Schema 22 aufgeführten Modifizierungsreaktionen zu der Poly(silylenaromaten) **77–82** stellen nur ausgewählte Beispiele dar.



Scheme 22 Darstellung und Umsetzung triflatsubstituierter Poly(silylenphenylene) und Poly(silylthienylene)



Scheme 23 Aufbau des vernetzten Poly(silylthienylene)s **87**

Mittels geeigneter Synthesepanung ist auch der Aufbau regulär strukturierter, teilfunktionalisierter Polymere und deren gezielte Vernetzung möglich. Durch stufenweisen Aufbau der Polymerkette ist **83** mit alternierendem Substitutionsmuster am Silicium zugänglich, aus welchem das Triflatderivat **84** erhalten werden kann [190] (Schema 23). Der regelmäßige Kettenaufbau wird durch die schmalen Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt (Abb. 4). Die Tatsache, daß im Spektrum keine terminalen Silylgruppen auftreten, ist folgendermaßen zu erklären. Butyllithium wird gegenüber dem Bis(dithienylsilan) in geringen Unterschuß (1–2%) eingesetzt. Dadurch bleiben einige Thienylsubstituenten unmetalliert und fungieren als Kettenenden. Durch geeignete Funktionalisierung und intermolekulare Hydroxysilylierung wird schließlich das polymere Netzwerk **87** zugänglich. Die „Verdünnung“ der vernetzenden Gruppen ist deshalb notwendig, weil ein zu hoher Vernetzungsgrad zu unlöslichen Produkten führt, die sich analytisch nur ungenügend charakterisieren lassen.

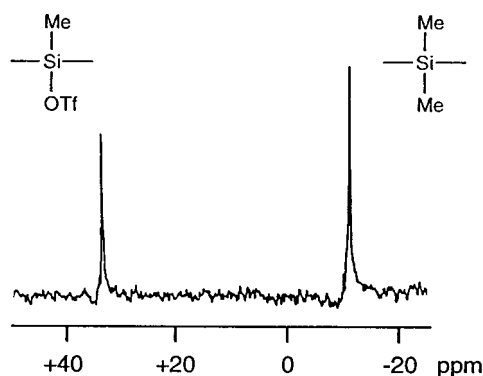
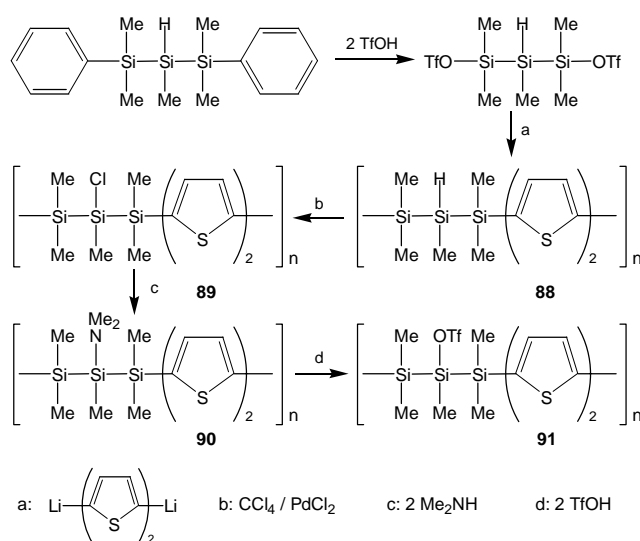


Abb. 4 ^{29}Si -NMR-Spektrum des partiell triflatsubstituiereten Poly(silylthienylens) $[\text{MeSi}(\text{OTf})-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2-\text{Me}_2\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2]_n$ **84**

Mit den hier aufgezeigten Synthesestrategien ist das Potential der Silyltriflatintermediate für die Darstellung von Poly(silylenaromaten) keineswegs ausgeschöpft. So lassen sich aus 1,4-Bis[(trifluoromethyl)sulfonyloxy-silyl]-benzol und Dinucleophilen zahlreiche Copolymere herstellen [170]. Andererseits sind auch die Kettenlänge der Siliciumbausteine sowie deren Funktionalität modifizierbar. In Schema 24 wird als Beispiel der Aufbau der Polymerkette aus einem funktionalisierten Trisilan und metallierten Dithienyleinheiten vorgestellt. Die funktionelle Gruppe der fertigen Polymerkette kann anschließend weiter variiert werden (Tab.4).

Poly[5,5'-(silylen)-2,2'-dithienylene] zeigen im UV-Spektrum starke Absorptionsbanden zwischen 330 und 350 nm. Gegenüber Bithiophen (304 nm) sind sie signifikant zu größeren Wellenlängen verschoben, was auf σ - π -Konjugation hinweist. Der Einfluß des Substi-



Schema 24 Aufbau und Modifizierung eines Poly(tri-silylthienylens)

tutionsmusters am Silicium auf die Verschiebung ist hingegen gering. Generell wirken die undotierten Polymere als Isolatoren (10^{-13} – 10^{-14} Scm^{-1}). Werden sie hin-

Tab. 4 ^{29}Si -NMR-Daten und Molmasseverteilung (GPC) der Poly(silylenarylene) **68–82**, **88–91**

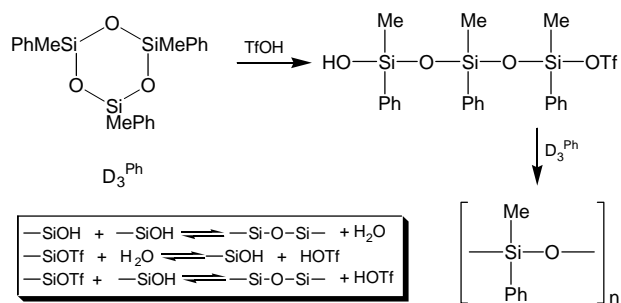
Nr.	Formel	M_w $M_w:M_n$	$\delta^{29}\text{Si}$ ppm
68	$[\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]_n$	–	–13.6
69	$[\text{Me}(\text{All})\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]_n$	18 000 2.9	–17.2
70	$[\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)]_n$	–	–8.4
71	$[\text{Me}(\text{Anis})\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)]_n$	24 800 1.9	–15.1
72	$[\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2]_n$	–	–12.8
73	$[\text{Me}(\text{All})\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2]_n$	–	–15.6
74	$[\text{MeSi}(\text{OTf})-(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]_n$	–	30.1
75	$[\text{MeSi}(\text{OTf})-(\text{C}_6\text{H}_4)]_n$	–	32.9
76	$[\text{MeSi}(\text{OTf})-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2]_n$	–	33.0
77	$[\text{MeSiH}-(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]_n$	11 700 2.8	–32.0
78	$[\text{MeSi}(\text{Vi})-(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]_n$	15 000 3.1	–22.1
79	$[\text{MeSiH}-(\text{C}_6\text{H}_4)]_n$	16 400 2.4	–19.0
80	$[\text{MeSi}(\text{Si}^*\text{PhMe}_2)-(\text{C}_6\text{H}_4)]_n$	21 900 2.3	–24.8; –21.9*
81	$[\text{MeSiH}-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2]_n$	10 800 2.6	–31.8
82	$[\text{MeSi}(\text{C}\equiv\text{CH})-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2]_n$	16 600 3.5	–30.1
88	$[\text{MeSi}^*\text{H}-\text{Me}_2\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2-\text{Me}_2\text{Si}]_n$	27 000 2.2	–56.6*; –22.0
89	$[\text{MeSi}^*\text{Cl}-\text{Me}_2\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2-\text{Me}_2\text{Si}]_n$	–	2.5*; –23.8
90	$[\text{MeSi}^*(\text{NMe}_2)-\text{Me}_2\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2-\text{Me}_2\text{Si}]_n$	–	–35.5*; –20.9
91	$[\text{MeSi}^*(\text{OTf})-\text{Me}_2\text{Si}-(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2-\text{Me}_2\text{Si}]_n$	–	28.9*; –23.8

Vi = Vinyl, All = Allyl, Anis = *para*-Anisyl

gegen einem oxidierenden Agens ausgesetzt, so steigt die Leitfähigkeit an. Werden dünne Filme der Polymere unter reduziertem Druck mit Iod-Dampf behandelt, so wird nach 10 h ein konstanter Wert der Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-5} Scm^{-1} erreicht [188]. Die Zahl der Siliciumatome zwischen den Dithienyleneinheiten hat dabei keinen Einfluß auf den Endwert.

3.5 Polysiloxane

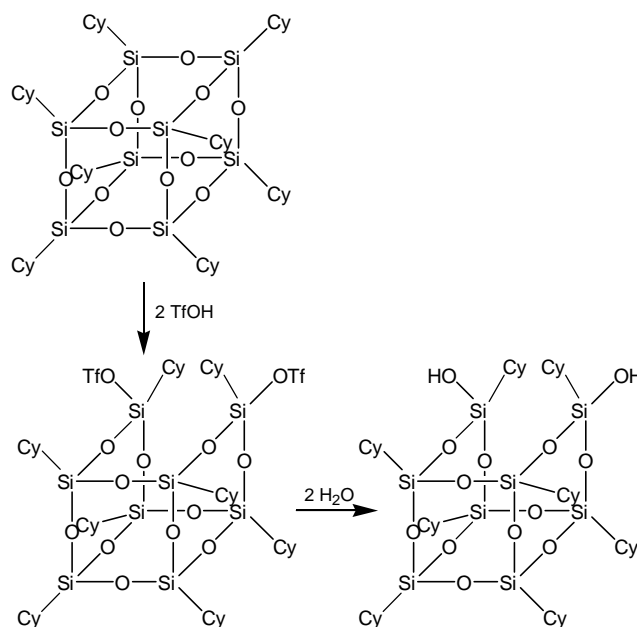
Polysiloxane wie auch Polysilazane haben sich der gezielten Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure lange Zeit widersetzt. Im Gegensatz zu allen anderen hier beschriebenen Polymeren enthalten sie basische Einheiten in der Polymerkette. Sauerstoff wie auch Stickstoff reagieren als Lewisbasen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unter Bildung von Oxonium- oder Ammoniumkomplexen [18]. In der Folge werden Polysilazane unter Bildung undefinierter Polymere gespalten. Der elektrophile Angriff eines Protons auf den Siloxansauerstoff führt intermediär zu Oligomeren mit terminalen Silanol- und Silyltriflatgruppen. Das Acidolyseprodukt führt unter Polykondensation bzw. Hydrolyse zu Polymeren undefinierter Struktur. Die Polymerisation von Methylphenylcyclotrisiloxan mit dem Katalysator $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist in Schema 25 als Beispiel gezeigt [170]. Kinetische Studien [191–193] haben gezeigt, daß die von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ initiierte Siloxanpolymerisation einem komplexen Geschwindigkeitsgesetz folgt. Definierte Triflatderivate von Di- oder Trisiloxanen können lediglich aus entsprechenden Aminoverbindungen erhalten werden (Schema 25). Allerdings führen bereits geringe Feuchtigkeitsspuren zur



Schema 25 Reaktionen von Oligosiloxanen mit Trifluormethansulfonsäure

Bildung katalytischer Mengen der freien Säure und damit zur Polymerisation [170].

Kürzlich gelang aber Feher [194–196] erstmals die kontrollierte Spaltung eines Silsesquioxans durch Trifluormethansulfonsäure. Bei der Spaltung von $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ werden zwei stereochemisch verschiedene Silyltriflate der Zusammensetzung $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OTf})_2$ erzeugt, die zu vier verschiedenen, unvollständig kondensierten Silsesquioxan-Netzwerken mit der allgemeinen Formel $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ hydrolysiert werden können (Schema 26). Dieses Ergebnis demonstriert erstmals, daß leicht zugängliche $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ – Bausteine als Vorstufen für unvollständig kondensierte Si/O-Netzwerke genutzt werden können. Außerdem eröffnen sich neue Möglichkeiten für die Herstellung anorganisch-organischer Hybrid-Materialien, die diskrete Silicium-Sauerstoff-Cluster enthalten.



Schema 26 Spaltung des Octasilsesquioxanes $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ mit Trifluormethansulfonsäure [194, 195]

4. Schlußfolgerungen

Das Gebiet der anorganisch-organischen Polymere ist in Entwicklung. Abgesehen von der fortgeschrittenen Polysiloxantechnologie befindet sich das Forschungsgebiet der meisten anderen Polymertypen noch im Stadium der Entwicklung von Synthesen, der Molekular- und Materialcharakterisierung sowie der Korrelation von Struktur und Eigenschaften. Die Synthese von Organosiliciumpolymeren über Triflat-Intermediate ist ein interessanter Zugang zu neuen Derivaten, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

• Neue polymere Silyltriflate konnten ausgehend von Phenyl-, Anisyl-, Allyl- und Aminoverbindungen erhalten werden. Meistens sind sie leichter zugänglich als entsprechende Halogenderivate. In einigen Fällen sind die Halogenanaloga auch gar nicht bekannt.

• Die Knüpfung von Silicium-Element-Bindungen aus Silyltriflaten und Nucleophilen verläuft bei niedrigen Temperaturen in kurzen Reaktionszeiten mit hohen Ausbeuten. Austauschprozesse in Analogie zum Metall-Halogen-Austausch werden nicht beobachtet.

• Silyltriflate sind daher geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese funktionell substituierter Polymere sowie zum Aufbau oligomerer und polymerer Netzwerke mit definierter Struktur.

• Natürlich sind die hier beschriebenen Synthesen zu teuer für technische Anwendungen. Der entscheidende Vorteil der Silyltriflat-Methode besteht aber darin, daß vielseitig strukturierte Siliciumoligomere und -polymere mit relativ geringem Aufwand für materialwissenschaftliche Untersuchungen hergestellt werden können.

Der Schwerpunkt künftiger Forschung sollte darin liegen, weitere Elemente in Organosiliciumpolymere zu integrieren oder neue Grundstrukturen zu entwickeln. Es kommt darauf an, den speziellen Einfluß jeder Strukturänderung oder jedes Elementaustauschs im Polymer auf die Materialeigenschaften zu verstehen. In dieser Weise hat das Design neuer Materialien erhebliche Auswirkung auf die Technologieentwicklung.

Der Autor dankt der Wacker Chemie GmbH (Burghausen) sowie Herrn Prof. R. Nesper für fördernde Unterstützung. Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr. G. Wilke, in dessen Arbeitskreis am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr diese Arbeiten vor zehn Jahren begonnen wurden.

Literatur

- [1] H. R. Allcock, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 106
- [2] J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ **1992**
- [3] M. Zeldin, K. J. Waine, H. R. Allcock (Eds.), *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symp. Ser. Vol. 360, American Chemical Society, Washington, DC **1988**
- [4] M. Peukert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 398
- [5] T. Kagawa, M. Fujino, K. Tageda, N. Matsumoto, *Solid State Commun.* **1985**, *5*, 635
- [6] R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah, S. R. Kultz, *Phys. Rev. B* **1985**, *35*, 2818
- [7] M. Fujino, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 451
- [8] F. Kajzar, J. Messier, C. Rosolio, *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 3040
- [9] R. West, in L. L. Hench, D. R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, Vol. 1, Wiley Interscience, New York **1984**, p.235
- [10] R. A. Sinclair, in L. L. Hench, D. R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, Vol. 1, Wiley Interscience, New York **1984**, p.256
- [11] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443
- [12] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J.-M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1993**, *12*, 454
- [13] M. Jansen, H.-P. Baldus, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338
- [14] M. Gastreich, C. M. Marian, H. Jüngermann, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 75
- [15] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, 382, 796
- [16] R. Riedel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2964
- [17] T. Wideman, P. J. Fazen, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 681
- [18] T. C. Kendrick, B. Parbhoo, J. W. White, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley Interscience, New York **1989**, p. 1289
- [19] L. V. Interrante, Q. Liu, I. Rushkin, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 1
- [20] N. R. Dando, A. J. Perrotta, C. Strohmann, R. M. Stewart, D. Seyferth, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1624
- [21] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359
- [22] R. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H. P. Martin, E. Müller, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 71
- [23] R. West, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley Interscience, New York **1989**, p. 1207
- [24] P. A. Bianconi, F. C. Schilling, T. W. Weidman, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1697
- [25] S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang, T. J. Barton, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5671
- [26] S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang, T. J. Barton, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 955
- [27] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, A. Kunai, T. Yamanaka, *Organometallics* **1989**, *8*, 2741
- [28] J.-L. Brefort, R. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, F. Garnier, A. Yasser, *Organometallics* **1992**, *11*, 2500
- [29] S. Ijadi-Maghsoodi, T. J. Barton, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4485
- [30] K. Nate, M. Ishikawa, H. Ni, H. Watanabe, Y. Saheki, *Organometallics* **1987**, *6*, 1673
- [31] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 269
- [32] H. H. Hong, W. P. Weber, *Polym. Bull.* **1989**, *22*, 363
- [33] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *474*, 63
- [34] E. Bacque, J.-P. Pillot, M. Birot, J. Dunoguès, *Macromolecules* **1988**, *21*, 30
- [35] D. Seyferth, H. Lang, *Organometallics* **1991**, *10*, 551
- [36] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **1990**, *114*, 367
- [37] C. K. Whitmarsh, L. Interrante, *Organometallics* **1991**, *10*, 1336
- [38] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 733
- [39] W. Uhlig, *Trends Organomet. Chem.* **1997**, *2*, 1
- [40] W. Uhlig, *J. Polym. Adv. Techn.* **1997**, *8*, 731
- [41] F. Effenberger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 147
- [42] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1
- [43] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organometal. Chem.* **1984**, *271*, C1
- [44] C. Rüdinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1401
- [45] C. Rüdinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1348
- [46] W. Uhlig, A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.* **1989**, *378*, C1
- [47] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 47
- [48] W. Uhlig, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *452*, 29
- [49] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *467*, 31
- [50] C. Tretner, B. Zobel, R. Hummeltenberg, W. Uhlig, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *468*, 94
- [51] M. Riediker, W. Graf, *Helv. Chem. Acta* **1979**, *62*, 205
- [52] C. Eaborn, *J. Organometal. Chem.* **1975**, *100*, 43
- [53] R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Jackson, *J. Organometal. Chem.* **1967**, *7*, 79
- [54] R. W. Bott, B. F. Dowden, C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6306
- [55] N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 47
- [56] H. H. Hergott, G. Simchen, *Liebigs Ann.* **1981**, 1718
- [57] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1986**, 221
- [58] A. R. Bassindale, J. Lau, P. G. Taylor, T. Stout, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1986**, 227
- [59] A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 3403
- [60] H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 867
- [61] H. Emde, A. Götz, K. Hoffmann, G. Simchen, *Liebigs Ann.* **1981**, 1643
- [62] U. Frick, G. Simchen, *Synthesis* **1984**, 929
- [63] H. Ahlbrecht, E. O. Dübner, *Synthesis* **1980**, 630

- [64] E. W. Colvin, A. D. Robertson, D. Seebach, A. K. Beck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 952
- [65] W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 247
- [66] H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1976**, 636
- [67] H. Emde, Dissertation **1979**, Universität Stuttgart
- [68] W. Uhlig, *J. Organometal. Chem.* **1991**, 409, 377
- [69] W. Uhlig, *J. Organometal. Chem.* **1991**, 421, 189
- [70] W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 576, 281
- [71] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 125
- [72] W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Chem.* **1988**, 28, 409
- [73] G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 29
- [74] M. Trommer, W. Sander, C. Marquard, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 816
- [75] A. Fronda, F. Krebs, B. Daucher, T. Werle, G. Maas, *J. Organometal. Chem.* **1992**, 424, 253
- [76] A. Kleewein, H. Stüger, *Monatsh. Chem.* **1999**, 130, 69
- [77] F. Uhlig, U. Hermann, K. Klinkhammer, E. Hengge, in N. Auner, J. Weis (Eds.), *Organo-silicon Chemistry III*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p.322
- [78] U. Pöschl, H. Siegl, K. Hassler, in N. Auner, J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry II*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, p.113
- [79] J. S. Hrkach, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 285
- [80] S. Yajima, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, 62, 893
- [81] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hajashi, M. Limura, *J. Mater. Sci.* **1978**, 13, 2569
- [82] Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mater. Sci.* **1986**, 21, 321
- [83] W. Uhlig, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Prep.* **1995**, 33, 239
- [84] N. Auner, J. Grobe, *J. Organometal. Chem.* **1980**, 188, 151
- [85] W. A. Kriner, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1601
- [86] U. Wannagat, H. Bürger, E. Ringel, *Monatsh. Chem.* **1962**, 93, 1363
- [87] H.-J. Wu, L. V. Interrante, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 564
- [88] T. Ogawa, M. Tachikawa, N. Koshubiki, M. Marakami, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 2821
- [89] F. Koopmann, H. Frey, *Macromolecules* **1996**, 29, 3701
- [90] I. L. Rushkin, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1996**, 29, 3123
- [91] I. L. Rushkin, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1995**, 28, 5160
- [92] Q. H. Shen, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1996**, 29, 5788
- [93] Q. H. Shen, L. V. Interrante, *Polym. Prepr.* **1994**, 35 (1), 395
- [94] W. Uhlig, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 577
- [95] W. Uhlig, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 36, 725
- [96] W. Uhlig, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 270
- [97] H.-J. Wu, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1992**, 25, 1840
- [98] W. Uhlig, *Polym. Adv. Techn.* **1999**, 10, 513
- [99] C. A. Burkhard, *J. Amer. Chem. Soc.* **1949**, 71, 963
- [100] R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, H. Yu, R. Sinclair, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, 62, 899
- [101] P. Trefonas, J. R. Damewood, R. West, R. D. Miller, *Organometallics* **1985**, 4, 1318
- [102] R. D. Miller, D. Hofer, D. R. Mc Kean, C. G. Wilson, R. West, P. Trefonas, in L. Thomson, C. G. Willson, J. M. J. Frechet (Eds.), *Materials for Microlithography*, ACS Symp. Ser. Vol. 266, American Chemical Society, Washington, DC **1984**, p. 293
- [103] K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, *Macromolecules* **1990**, 23, 3423
- [104] D. A. Smith, C. A. Freed, P. A. Bianconi, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 245
- [105] M. Sasaki, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 771
- [106] K. Hassler, M. Pöschl, *J. Organometal. Chem.* **1990**, 385, 201
- [107] U. Baumeister, K. Schenzel, K. Hassler, *J. Organometal. Chem.* **1995**, 503, 93
- [108] K. Hassler, U. Katzenbeisser, B. Reiter, *J. Organometal. Chem.* **1994**, 479, 193
- [109] K. Hassler, in *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*, (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH Weinheim, **1996**, p.203
- [110] B. Stadelmann, P. Lassacher, H. Stüger, E. Hengge, *J. Organometal. Chem.* **1994**, 482, 201
- [111] W. Köll, K. Hassler, in *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*, (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH Weinheim, **1996**, p. 81
- [112] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1053
- [113] K. Matyjaszewski, Y. L. Chen, *J. Organometal. Chem.* **1988**, 340, 7
- [114] K. E. Ruehl, K. Matyjaszewski, *J. Organometal. Chem.* **1991**, 410, 1
- [115] E. Hengge, D. Kovar, *J. Organometal. Chem.* **1977**, 125, C29
- [116] E. Hengge, D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 121
- [117] E. Hengge, D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 163
- [118] E. Hengge, D. Kovar, H. P. Söllradl, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 805
- [119] E. Fossum, S. W. Gorgen-Wylie, K. Matyjaszewski, *Organometallics* **1994**, 13, 1695
- [120] J. Chrusciel, S. W. Gorgen-Wylie, K. Matyjaszewski, *Organometallics* **1992**, 11, 3257
- [121] U. Pöschl, K. Hassler, *Organometallics* **1995**, 14, 4948
- [122] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organometal. Chem.* **1992**, 436, C1
- [123] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 144
- [124] W. Uhlig, A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.* **1989**, 378, C1
- [125] U. Pöschl, H. Siegl, K. Hassler, *J. Organometal. Chem.* **1996**, 506, 93
- [126] E. Hengge, H. Siegl, B. Stadelmann, *J. Organometal. Chem.* **1994**, 479, 187
- [127] P. Gspaltl, A. Spielberger, A. Zechmann, E. Hengge, *J. Organometal. Chem.* **1995**, 503, 129
- [128] A. Zechmann, E. Hengge, *J. Organometal. Chem.* **1996**, 508, 227
- [129] E. Hengge, R. Janoschek, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1495
- [130] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, C45
- [131] K. Matyjaszewski, Y. L. Chen, H. K. Kim, in *Inorganic and Organic Polymers* (Eds.: M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allcock), ACS Symposium Series 360, American Chemical Society: Washington, DC, **1988**, p. 78
- [132] J. Hrkach, K. Ruehl, K. Matyjaszewski, *Polym. Prep. (Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1988**, 29(2), 112
- [133] J. Hrkach, K. Matyjaszewski, *Polym. Prep. (Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, 33, 229
- [134] J. Heinicke, W. Uhlig, A. Tzschach, G. Reinhold, *Acta Polymerica* **1990**, 41, 538
- [135] W. Uhlig, in *Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials*, (Eds.: N. Auner, and J. Weis), VCH Weinheim, **1997**, p. 337
- [136] J. Maxka, J. Chrusciel, M. Sasaki, K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **1994**, 77, 79
- [137] K. Matyjaszewski, J. Chrusciel, J. Maxka, M. Sasaki, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1995**, 5, 261
- [138] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 516, 147
- [139] J. B. Lambert, J. L. Pflug, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 106
- [140] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4195
- [141] M. Sanjo, T. Sunaga, E. Horn, A. Watanabe, A. Sekiguchi, in *Abstracts of the 12th International Symposium of Organosilicon Chemistry*, Sendai, **1999**, p. 217
- [142] C. Marschner, E. Hengge, in *Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials*, (Eds.: N. Auner, and J. Weis), VCH Weinheim, **1997**, p. 333
- [143] E. Orti, R. Crespo, M. C. Piqueras, F. Tomas, J. L. Brédas, *Synth. Metals* **1993**, 55, 4419
- [144] R. Crespo, M. C. Piqueras, E. Orti, J. L. Brédas, *Synth. Metals* **1991**, 43, 3457
- [145] A. Watanabe, H. Miike, Y. Tsutsumi, M. Matsuda, *Macromolecules* **1993**, 26, 2111
- [146] K. Matyjaszewski, H. K. Kim, *Polym. Bull.* **1989**, 22, 253
- [147] C. L. Scilling, J. P. Wesson, T. C. Williams, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, 62, 912
- [148] Y.-T. Shieh, S. P. Sawan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58, 2013
- [149] W. R. I. Cranstone, S. M. Bushnell-Watson, J. H. Sharp, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 2659.
- [150] J. F. Harrod, in *Inorganic and Organic Polymers* (Eds.: M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allcock), ACS Symposium Series 360, American Chemical Society: Washington, DC, **1988**, p. 89
- [151] E. Hengge, M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, 21
- [152] E. Hengge, M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 167
- [153] H. G. Woo, J. F. Walzer, D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7047
- [154] H. Yamashita, M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 403
- [155] D. Seyferth, M. Tasi, H. G. Woo, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 236
- [156] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 221
- [157] Y. Apeloig, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley Interscience, New York **1989**, p. 57
- [158] R. Gleier, W. Schüfer, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107,

- 3046
- [159] T. Iwahara, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 954
- [160] T. Iwahara, S. H. Hayase, R. West, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1298
- [161] K. Tanaka, K. Nakajima, M. Okada, T. Yamabe, *Organometallics* **1991**, *10*, 2679
- [162] M. Ishikawa, T. Hatano, Y. Hasegawa, T. Horio, A. Kunai, Y. Miyai, T. Ishida, T. Tsukihara, T. Yamanaka, T. Koike, J. Shioya, *Organometallics* **1992**, *11*, 1604
- [163] R. Corriu, W. E. Douglas, Z. Yang, Y. Karakus, G. H. Gross, D. Bloor, *J. Organometal. Chem.* **1993**, *455*, 69
- [164] R. Corriu, W. E. Douglas, Z. Yang, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1990**, *28*, 431
- [165] J. Ohshita, K. Furumori, M. Ishikawa, T. Yamanaka, *Organometallics* **1989**, *8*, 2084
- [166] J. Ohshita, A. Matsuguchi, K. Furumori, R. Hong, M. Ishikawa, T. Yamanaka, T. Koike, J. Shioya, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2134
- [167] W. Uhlig, *J. Organometal. Chem.* **1997**, *545*, 281
- [168] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 939
- [169] W. Uhlig, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 609
- [170] W. Uhlig, *Organometallics* **1994**, *13*, 2843
- [171] W. Uhlig, Publikation in Vorbereitung
- [172] P. Chicart, R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, F. Garnier, A. Yasser, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 8
- [173] M. Ishikawa, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 851
- [174] K. S. Wong, S. G. Han, Z. V. Vardeny, J. Shinar, Y. Pang, S. Ijadi-Magshoodi, T. J. Barton, S. Grigoras, B. Parbhoo, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1695
- [175] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 295
- [176] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 510
- [177] J. Ohshita, A. Yamashita, T. Hiraoka, A. Shinpo, A. Kunai, M. Ishikawa, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1540
- [178] W. Uhlig, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 972
- [179] M. Kira, S. Tokura, *Organometallics* **1997**, *16*, 1100
- [180] S. K. Ritter, R. E. Nofle, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 872
- [181] S. H. Ni, J. Nagase, H. Sato, *Synth. Met.* **1993**, *58*, 353
- [182] K. Tanaka, H. Ago, T. Yamabe, M. Ishikawa, T. Uedo, *Organometallics* **1994**, *13*, 3497
- [183] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *468*, 55
- [184] M. C. Fang, A. Watanabe, M. Matsuda, *J. Organometal. Chem.* **1995**, *489*, 15
- [185] C. Moreau, F. Serein-Spirau, M. Bordeau, C. Biran, J. Dunogues, *J. Organometal. Chem.* **1996**, *522*, 213
- [186] C. Moreau, F. Serein-Spirau, C. Biran, M. Bordeau, P. Gerval, *Organometallics* **1998**, *17*, 2797.
- [187] W. Uhlig, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 181
- [188] W. Uhlig, *J. Polym. Adv. Techn.* (eingereicht)
- [189] W. Uhlig, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 727
- [190] W. Uhlig, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 871
- [191] L. Wilczek, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski, *Macromol. Chem.* **1986**, *187*, 39
- [192] G. Sauvet, J. J. Lebrun, P. Sigwalt, *Cationic Polymerization and Related Processes* (Ed. E. J. Goethals), Academic Press, New York, **1984**, p.237
- [193] J. Chojnowski, L. Wilczek, *Macromol. Chem.* **1979**, *180*, 117
- [194] F. J. Feher, D. Soulivong, A. G. Eklund, *Chem. Commun.* **1998**, 399
- [195] F. J. Feher, D. Soulivong, F. Nguyen, *Chem. Commun.* **1998**, 1279
- [196] F. J. Feher, Abstracts of the 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai (Japan) **1999**, p. 59 (plenary lecture)

Korrespondenzanschrift:

Dr. Wolfram Uhlig
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH-Zentrum
Schweiz-8092 Zürich
Fax: Internat. code (0)1-632-1149
e-Mail: uhlig.inorg.chem.ethz.ch